

COMPOUND SEMICONDUCTOR LIGHT-EMITTING DEVICE**Publication number:** JP11186601**Publication date:** 1999-07-09**Inventor:** UDAGAWA TAKASHI**Applicant:** SHOWA DENKO KK**Classification:****- international:** *H01L33/00; H01S5/00; H01S5/323; H01L33/00; H01S5/00; (IPC1-7): H01L33/00; H01S3/18***- european:****Application number:** JP19970351714 19971219**Priority number(s):** JP19970351714 19971219

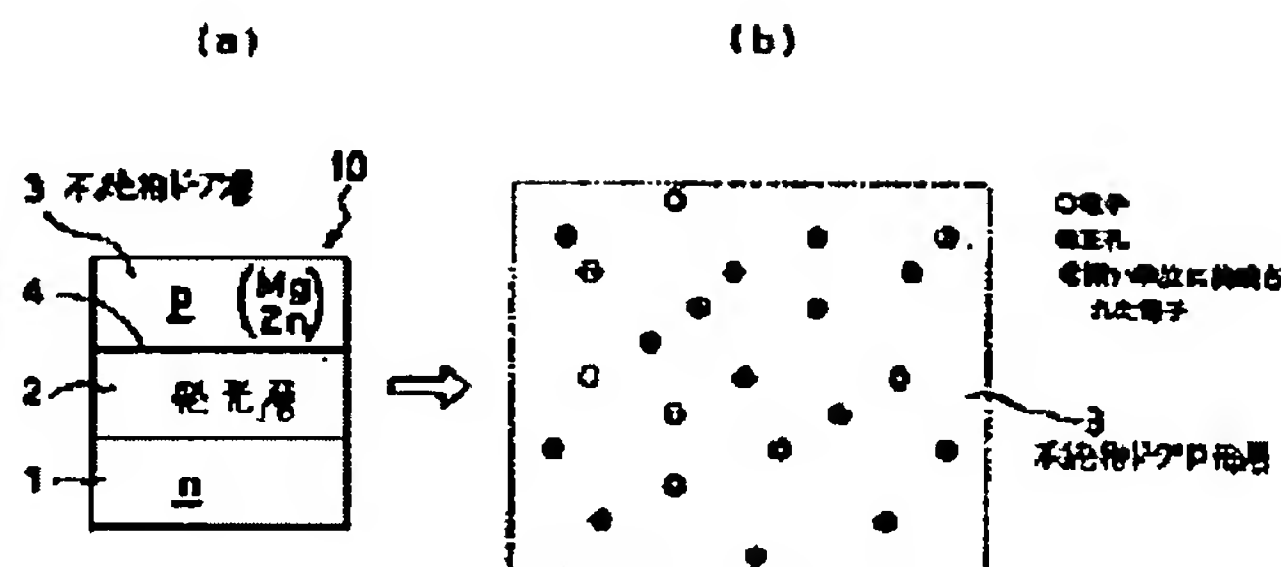
Report a data error here

Abstract of JP11186601

PROBLEM TO BE SOLVED: To suppress the resistivity of a p-type layer low, to reduce an electric loss and to improve a light-emitting efficiency, by forming a p-type semiconductor layer by doping impurities including at least two kinds of impurities having a deep level and an impurity having a shallow level.

SOLUTION: A light-emitting part 10 has a double heterojunction type and is comprised of a light-emitting layer 2 being put between an n-type layer 1 and an n-type layer 3. A p-type layer 3 is formed by doping impurities including at least two kinds of impurities having a deep level and an impurity having a shallow level.

The p-type layer 3 uses a p-type layer including a region in which different impurities are doped (intentionally added). At least two kinds of impurities which are doped are different in levels to be formed. One is an impurity forming a deep impurity level and another is an impurity forming a more shallow acceptor level.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-186601

(43) 公開日 平成11年(1999) 7 月 9 日

(51) Int. Cl. ⁶

識別記号

F I

H01L 33/00

H01L 33/00

C

H01S 3/18

H01S 3/18

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全17頁)

(21) 出願番号 特願平9-351714

(22) 出願日 平成 9 年 (1997) 12 月 19 日

(71) 出願人 000002004

昭和電工株式会社

東京都港区芝大門 1 丁目 13 番 9 号

(72) 発明者 宇田川 隆

埼玉県秩父市大字下影森1505番地 昭和電
工株式会社秩父研究所内

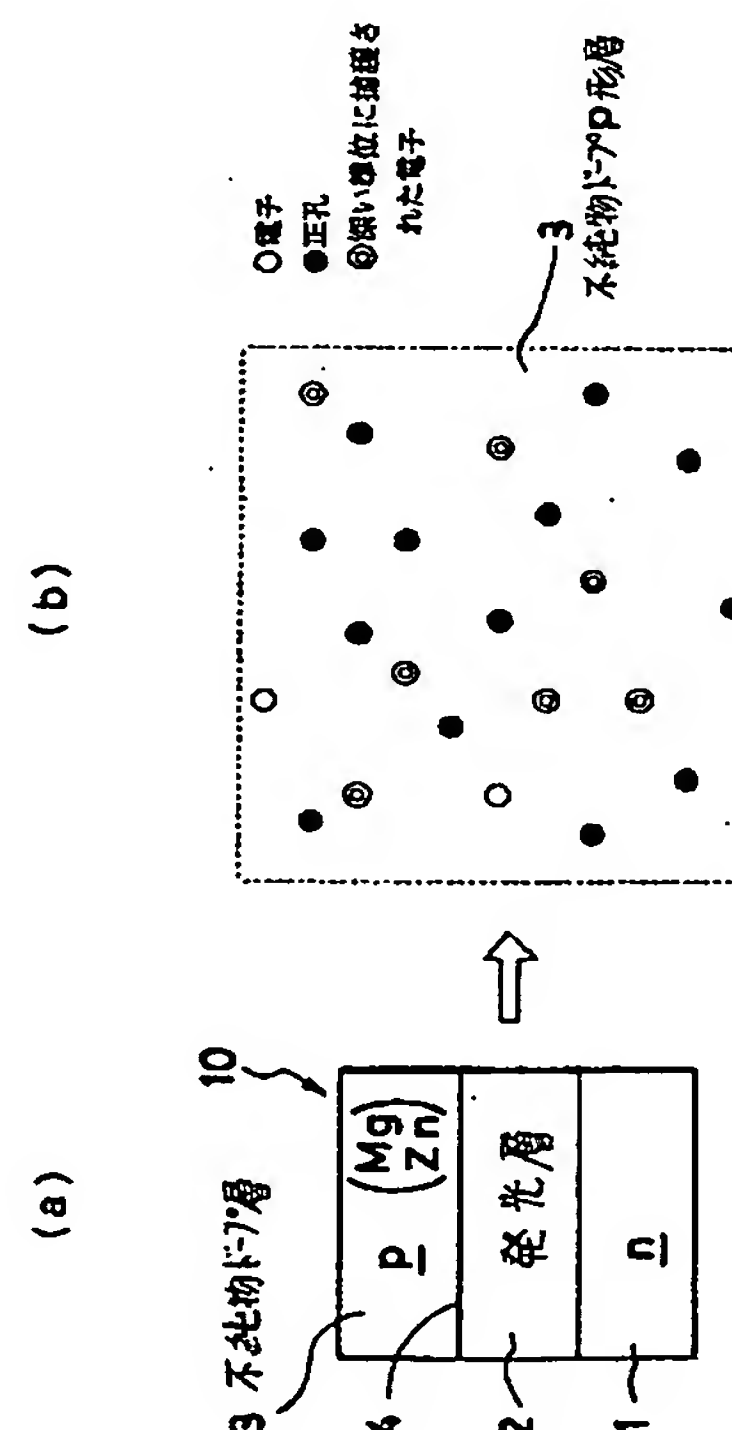
(74) 代理人 弁理士 福田 武通 (外 2 名)

(54) 【発明の名称】 化合物半導体発光素子

(57) 【要約】

【課題】 不純物をドーピングしても p 形層の結晶性を損なうことなく p 形層の抵抗率を低く抑えることができ、電氣的損失も低減することができ、したがって、発光素子として構成したときの発光効率を向上させることができるようにする。

【解決手段】 この発明は、p 形電極を敷設する p 形半導体層 3 を有する化合物半導体発光素子 10 において、p 形半導体層 3 を、少なくとも準位の深い不純物と浅い不純物との 2 種類を含む複数の不純物をドーピングして形成した、ことを特徴としている。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 p 形電極を敷設する p 形半導体層を有する化合物半導体発光素子において、

上記 p 形半導体層を、少なくとも準位の深い不純物と浅い不純物との 2 種類を含む複数の不純物をドーピングして形成した、

ことを特徴とする化合物半導体発光素子。

【請求項 2】 上記 p 形半導体層を、層厚の増加方向に禁止帯幅が小となるように組成に勾配を付して形成した組成勾配層を含む構成とした、

ことを特徴とする請求項 1 に記載の化合物半導体発光素子。

【請求項 3】 上記組成勾配層における組成の勾配は、連続的或いは段階的な勾配である、

ことを特徴とする請求項 2 に記載の化合物半導体発光素子。

【請求項 4】 上記 p 形半導体層は p 形 III 族窒化物半導体層であり、上記化合物半導体発光素子は III 族窒化物半導体発光素子である、

ことを特徴とする請求項 1 から 3 のいずれかに記載の化合物半導体発光素子。

【請求項 5】 上記複数の不純物は第 II 族原子である、ことを特徴とする請求項 4 に記載の化合物半導体発光素子。

【請求項 6】 上記組成勾配層の、禁止帯幅が小となる末端での禁止帯幅を 3. 0 e V 以下とする、

ことを特徴とする請求項 4 または 5 に記載の化合物半導体発光素子。

【請求項 7】 上記 p 形半導体層を、発光層との接合界面からの距離にして少なくとも 2 nm 以上で 1 0 0 nm 以下の領域を不純物を故意に添加しないアンドープ領域とした窒化アルミニウム・ガリウム・インジウム系混晶から構成する、

ことを特徴とする請求項 4 から 6 のいずれかに記載の化合物半導体素子。

【請求項 8】 p 形電極を敷設する p 形半導体層を有する化合物半導体発光素子において、

上記 p 形半導体層を、層厚の増加方向に禁止帯幅が小となるように組成に勾配を付して形成した組成勾配層を含む構成とした、

ことを特徴とする化合物半導体発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 この発明は、 p 形電極を敷設する p 形半導体層を有する化合物半導体発光素子に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 発光波長を青色帯域から緑色帯域とする、高輝度短波長の発光ダイオード (LED) やレーザダイオード (LD) 等の発光素子は、最近では III 族窒

化物半導体から構成されている。III 族窒化物半導体の代表的な例に、窒化アルミニウム・ガリウム・インジウム混晶 ($Al_xGa_yIn_zN$; $0 \leq x, y, z \leq 1, x + y + z = 1$) がある。この混晶は発光層やクラッド層、コンタクト層の構成材料として頻繁に利用されている (特開平 2 - 2 2 9 4 7 5 号公報明細書参照)。

【0003】 図 1 2 は従来の LED の発光部を模式的に示す断面図である。図において、従来の LED 6 0 の発光部は、基板 2 0 0 上に、緩衝層 2 0 0 a を介して積層してあり、発光層 2 0 2 と、その発光層 2 0 2 に接合する n 形クラッド層 2 0 1 及び p 形クラッド層 2 0 3 とのダブルヘテロ (DH) 接合から構成されている。

【0004】 特に、窒化ガリウム・インジウム混晶 (Ga_yIn_zN ; $0 \leq y, z \leq 1, y + z = 1$) は、発光層 2 0 2 を構成する材料として好ましく利用されている

(特公昭 5 5 - 3 8 3 4 号公報明細書参照)。それは、高い発光効率を得るに都合の良い直接遷移型の半導体であり、また、インジウム組成の調整により、約 4 0 0 nm から約 5 5 0 nm の波長範囲の緑色、青緑色、青色或いは紫色等の短波長発光が放射できるからである。窒化ガリウム・インジウム混晶は、量子井戸構造の発光層にあって井戸層としても利用されている (特開平 9 - 3 6 4 3 0 号公報明細書参照)。

【0005】 従来から、発光層 2 0 2 とする窒化ガリウム・インジウム混晶には、組成的に単一且つ均質であることが要求されてきた (特開平 9 - 3 6 4 3 0 号公報明細書参照)。一方では、単一で均質なインジウム組成の窒化ガリウム・インジウム混晶を安定的に且つ良好な再現性をもって得るのは困難が伴うことも示唆されている

(1 9 9 6 (平成 8 年) 秋季第 5 7 回応用物理学会学術講演会講演予稿集 No. 1、講演番号 8 p - Z F - 1 4、2 0 9 頁参照)。窒化ガリウム・インジウムが被熱により相分離を起こすからである (① Solid State Commun.、11 (1 9 7 2)、6 1 7 ~ 6 2 1 頁、② J. Appl. Phys.、4 6 (8)

(1 9 7 5)、3 4 3 2 ~ 3 4 3 7 頁参照)。特に最近では、窒化ガリウム・インジウムは被熱により、母相 (主体相) と、その母相とはインジウム濃度 (組成) を異にする従属相とに分離する現象が明瞭に認められている (特願平 8 - 2 6 1 0 4 4 号参照)。

【0006】 発光層 2 0 2 を挟持して発光部 6 0 を構成するクラッド層 2 0 1、2 0 3 は、一般に n 形若しくは p 形の窒化アルミニウム・ガリウム混晶 ($Al_xGa_yIn_zN$; $0 \leq x, y \leq 1, x + y = 1$) から構成される。

インジウム組成比を約 2 0 % とする窒化ガリウム・インジウム混晶から成る発光層 2 0 2 に対し、n 形クラッド層 2 0 1 は窒化ガリウム (Ga N) から構成する例が多い。また、p 形クラッド層 2 0 3 は、アルミニウム組成比を約 1 5 % とする p 形窒化アルミニウム・ガリウム混晶から構成する場合が多い。このような p 形の III 族窒

化物半導体から成る p 形クラッド層 203 は、一般には気相成長時にマグネシウム (Mg) を単一の p 形不純物としてドーピングして得られている。この Mg が p 形不純物として一般的に用いられるのは、第 II 族の p 形不純物の中で、“浅い”準位を形成し、正孔をより放出しやすいからである。

【0007】従来の LED60 の発光部を構成する DH 構造体の禁止帯幅 (バンドギャップ) を省みる。短波長可視光を発光するための代表的な発光層構成材料である $Ga_{0.8}In_{0.2}N$ の室温での禁止帯幅は、約 2.9 eV である (特開昭 49-19783 号公報明細書参照)。一方、p 形クラッド層 203 の代表的な構成材料である $Al_{0.2}Ga_{0.8}N$ の禁止帯幅は約 3.9 eV である。また、n 形クラッド層 201 の構成材料である GaN の禁止帯幅は 3.4 eV である。

(赤崎 勇編著、「III-V 族化合物半導体」(1994 年 5 月 20 日、(株)培風館発行)、150 頁参照)。したがって、これらの材料で構成するヘテロ接合における禁止帯幅 (バンド) の差異は、発光層 202 と p 形クラッド層 203 との間で約 1.0 eV であり、発光層 202 と n 形クラッド層 201 との間で約 0.5 eV である。この禁止帯幅の差異により、両クラッド層 201, 203 は、発光層 202 の全般の領域に平均的にキャリアを「閉じ込める」障壁層として十分に作用している。従来の LED60 の発光部は、これらのクラッド層 201, 203 と発光層 202 との直接接合から構成されている。

【0008】p 形クラッド層 203 上には、図 12 に示すように、同じく p 形のコンタクト層 204 が重層される (特開平 6-268259 号公報明細書参照)。すなわち、発光層 202 上には、次の (a), (b) の 2 層から成る p 形層 205 を積層するのが、常である。

(a) 発光層 202 内にキャリアを「閉じ込める」p 形クラッド層 203

(b) 低接触抵抗のオーミック性 (Ohmic) p 形電極を形成するための p 形のコンタクト層 204

【0009】そして、このコンタクト層 204 にも、上記の p 形クラッド層 203 と同様に、一般に Mg が単一の p 形不純物としてドーピングされている。コンタクト層 204 は、その表面上にオーミック特性に優れた透光性薄膜電極 206 を含む p 形電極を形成するために特別に設けられる電極形成層であり、このコンタクト層 204 上には透光性薄膜電極 206 と p 形パッド電極 207 とが形成される。

【0010】コンタクト層 204 は、禁止帯幅が約 3.4 eV の GaN から構成されるのが従来からの通例である。この GaN は一種のワイドバンドギャップ半導体である上に正孔移動度が低いため、この GaN で形成したコンタクト層 204 の一部領域に p 形パッド電極 207 を設けたのみでは、発光面の全面に素子動作電流を充分

に拡散できない。透光性薄膜電極 206 は、この不具合を解消するものであり、素子動作電流を発光面 (pn 接合面) の略全面に広範に拡散するために設けられている。

【0011】透光性薄膜電極 206 は発光面からの発光を外部に取り出す必要性から、導電性を有し且つ透光性である金属の薄膜を重層させて構成されている。p 形のコンタクト層 204 に接地する側を Au 薄膜 206a とし、その上層をニッケル薄膜 206b とするのが代表的な構成例である (特開平 7-94783 号公報明細書参照)。p 形の透光性薄膜電極 206 をパラジウム (Pd) 及びその合金から構成する例もある (特開平 9-129932 号公報明細書参照)。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】ところで、上記したように、p 形クラッド層 203 は窒化アルミニウム・ガリウム混晶から、また p 形のコンタクト層 204 は窒化ガリウムからそれぞれ構成されており、このように、従来の青色から緑色帯域の LED 用途での p 形層 205 (p 形クラッド層 203 とコンタクト層 204) は、第 III 族窒化物半導体から構成される場合が多いが、この第 III 族窒化物半導体は、窒素空孔を多量に含有するため、元来アンドープで n 形を呈するとされている (特開昭 54-71589 号公報明細書参照)。しかも、窒素空孔の濃度は約 $10^{18} \sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ と高濃度である (特開昭 49-29770 号公報明細書参照)。したがって、高濃度の窒素空孔による n 形キャリアを電氣的に補償し、尚且つ p 形層 205 とするには、多量の Mg をドーピングする必要がある。しかし、必要に応じて Mg を過度にドーピングすれば、ドーピング層 (p 形層 205) の結晶性が損なわれ、結晶性の悪化は、Mg をアクセプタとして活性化するのを阻害してしまう。

【0013】このように、従来の LED60 の発光部では、p 形層 205 に残留する n 形キャリアを電氣的に補償するために、Mg を過度にドーピングしなければならず、このため、p 形層 205 は、結晶性が損なわれて Mg のアクセプタとしての活性化が阻害され、この故に抵抗率が高くなり、発光素子として構成したときの素子動作電流の抵抗となって電氣的損失を増大させるという問題点を有していた。

【0014】また、p 形層 205 の成膜は、一般に 1000°C を越える高温で行われ、しかも時間を要するものであり、このような高温での長時間に亘る処理は、発光層 202 を成すインジウム含有 III 族窒化物半導体層を熱変成させ、発光層 202 の品質を悪化させて発光出力を低下させてしまうという問題点も有していた。

【0015】この発明は上記に鑑み提案されたもので、不純物をドーピングしても p 形層の結晶性を損なうことなく p 形層の抵抗率を低く抑えることができ、電氣的損失も低減することができ、したがって、発光素子として

構成したときの発光効率を向上させることができる化合物半導体発光素子を提供することを第 1 の目的としている。

【0016】また、この発明の第 2 の目的は、p 形層の形成工程に発生する発光層の熱的変質を抑えて発光層の品質を良好に保つことで、発光出力を向上させることができる化合物半導体発光素子を提供することである。

【0017】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、請求項 1 に記載の発明は、p 形電極を敷設する p 形半導体層を有する化合物半導体発光素子において、上記 p 形半導体層を、少なくとも準位の深い不純物と浅い不純物との 2 種類を含む複数の不純物をドーピングして形成した、ことを特徴としている。

【0018】また、請求項 2 に記載の発明は、上記 p 形半導体層を、層厚の増加方向に禁止帯幅が小となるように組成に勾配を付して形成した組成勾配層を含む構成とした、ことを特徴としている。

【0019】さらに、請求項 7 に記載の発明では、請求項 4 から 6 のいずれかに記載の発明の構成に加えて、上記 p 形半導体層を、発光層との接合界面からの距離にして少なくとも 2 nm 以上で 100 nm 以下の領域を不純物を故意に添加しないアンドープ領域とした窒化アルミニウム・ガリウム・インジウム系混晶から構成する、ことを特徴としている。

【0020】

【発明の実施の形態】以下にこの発明の実施の形態を図面に基づいて詳細に説明する。図 1 は本発明に係る化合物半導体発光素子の発光部を概略的に示す図であり、図 1 (a) はその積層構造を示し、図 1 (b) は p 形層を概念的に示す図である。

【0021】図において、本発明に係る化合物半導体発光素子は、例えば III 族窒化物半導体発光素子であり、その発光部 10 は、ダブルヘテロ (DH) 接合型を有し、発光層 2 を、n 形層 1 と p 形層 3 とで挟持して構成されている。そして、p 形層 3 は、少なくとも準位の深い不純物と浅い不純物との 2 種類を含む複数の不純物をドーピングして形成してある。

【0022】発光層 2 は、例えばインジウムを含有する III 族窒化物半導体から構成する。より具体的には、一般式 $Al_xGa_yIn_zN_{1-x-y-z}M_a$ (但し、 $x + y + z = 1$ 、 $0 \leq x$ 、 $y < 1$ 、 $z \neq 0$ 、 $0 < a \leq 1$ 、M: 窒素以外の第 V 族元素) で表記される窒化アルミニウム・ガリウム・インジウム混晶系材料から構成する。Al 組成比である x は禁止帯幅 (発光波長) の関係から大きくとも 0.10 以下とするのが好ましい。 $x = 0$ であるのが最も好ましい。Ga 組成比である y は大凡 0.5 以上であるのが望ましい。特に $x = 0$ で $y > 0.5$ の窒化ガリウム・インジウムを発光層とするのが望ましい。成膜の容易性を考慮すれば、 $y > 0.6$ で、In 組成比である z

を 0.4 以下とする窒化ガリウム・インジウムが好ましい。 $y > 0.7$ で $z \leq 0.3$ の窒化ガリウム・インジウムは発光層として特に好ましい。窒素以外の第 V 族元素の組成比である a は、概ね $0 \leq a < 0.1$ とするのが望ましい。 $a = 0$ は許容される。

【0023】本発明では、詳細は後述するように、キャリア、特に電子を p 形層 3 との接合界面 4 近傍の領域に局在させるのを意図している関係上、発光層 2 は順方向への電流注入時に電子がマジョリティ (majority) キャリアとなる層とする。すなわち、元来 n 形の伝導層か n 形の高抵抗である層とする。発光層 2 を p 形とするのは好ましくない。発光層 2 は、不純物を添加 (ドーピング) した層であっても、不純物を故意に添加していないアンドープの層であってもよいし、アンドープ層と不純物ドーピング層とを重層させて一発光層とすることもできる。その場合は、上記の電子を局在させる接合界面領域に、アンドープ層を配置するのが好ましい。発光層 2 の層厚は数 nm ~ 数十 nm 程度とするのが望ましい。好ましい厚さは概ね、1 nm 以上 300 nm 以下である。

【0024】p 形層 3 は、例えば一般式 $Al_xGa_yN_{1-x-y}M_a$ (但し、 $x + y = 1$ 、 $0 \leq x$ 、 $y \leq 1$ 、 $0 < a \leq 1$ 、M: 窒素以外の第 V 族元素) で表記される窒化アルミニウム・ガリウム混晶系材料から構成し、発光層 2 との接合界面 4 で発光層 2 より禁止帯幅を従来通り約 0.3 eV 以上大とする。障壁を形成することで、電子を発光層 2 の内部に閉じ込めるためであり、また発光層 2 の p 形層 3 側の表層部に選択的に電子を蓄積するためである。

【0025】本発明では、p 形層 3 として複数の異なる不純物をドーピングした (故意に添加した) 領域を含む p 形層を用いる。ドーピングする不純物の内、少なくとも 2 種類は、形成する準位を相違するものとする。一方は”深い”不純物準位を形成する不純物であり、他方はより”浅い”アクセプタ準位を形成する不純物である。このように、準位の異なる 2 種類の不純物をドーピングしたときの作用を図 2 を用いて説明する。

【0026】図 2 は p 形層での電子分布を模式的に示す図であり、図 2 (a) はアンドープ状態の p 形層での電荷分布を、図 2 (b) は深い準位の不純物のみをドーピングした場合の電荷の分布を、図 2 (c) は深い準位と浅い準位の 2 種類の不純物を同時にドーピングした場合の電荷の分布をそれぞれ示している。なお、上記の図 1 (b) と図 2 (c) は同じ図であるため、図 1 (b) の説明は、この図 2 (c) を用いて以下に行うこととする。

【0027】図中、○印は電子を、●印は正孔を、◎印は深い準位に捕獲された電子を、それぞれ示す。

【0028】p 形層 3 を形成する窒化ガリウム等の III 族窒化物半導体は、アンドープ状態では、通常、n 形の

伝導を呈する。したがって、アンドープの p 形層 3 では、図 2 (a) に示す如く、電子 (○) が正孔 (●) よりも多く存在している。結晶層 (p 形層) 内に存在する何らかのトラップ (trap: 捕獲中心) により、捕らえられた状況にある電子 (◎) も存在する。

【0029】このような量的関係にある電荷分布状況において、深い準位の不純物のみをドーピングすると、図 2 (b) に示す如く、不純物により正孔が発生し、層内の正孔濃度は増すものの、電子-正孔との結合により、或いはまた、深い準位に捕獲された電子が増えることにより、相対的に電荷を運ぶキャリア (電子) は減少する。すなわち、p 形不純物をドーピングしたとは云え、結晶層は伝導性が低くなるか或いは高抵抗となり、低抵抗の p 形層とはなり難い。

【0030】次に、深い準位と浅い準位の 2 種類の不純物を同時にドーピングすると、図 2 (c) に示す如く、より深い準位を形成する不純物によって、結晶層内に残留する電子を優先的に捕獲する作用がもたらされ、しかも、深い準位に捕獲されるため、その捕獲は確実に強力なものとなる。一方、同時にドーピングした、より浅い準位を形成する p 形不純物からも正孔が提供されるが、これらの正孔は、より深い準位を形成する p 形不純物の電子捕獲作用によって、電子濃度が低減された結晶層内に放出されることになるため、すなわち、結合する電子が少ない環境内に正孔が放出される状態となるため、結晶層内には、浅い準位の不純物に起因する正孔が、数多く生き残り、結晶層は p 形の伝導を呈するようになる。また、その不純物によって浅い準位に捕獲される電子もあるが、その不純物と電子との結合はゆるやかなため、容易に捕獲から解放されて自由に動き回るようになる。その結果、結晶層には、多くの正孔と電子が混在することとなり、これにより、p 形層 3 を抵抗率の低い層とすることができる。

【0031】このように、深い不純物準位を形成する不純物は、アクセプタ (正孔) として電氣的に活性化する確率は小ではあるが、残留ドナー (電子) を補償することができ、ドナーを補償した状況下では、浅い準位の不純物に起因してアクセプタの濃度は大となり、p 形で低抵抗の層を得るに優位となる。また、ドナー不純物 (電子) が補償されているため、結晶層の表面モフォロジに悪化を来す Mg 等の p 形不純物を、従来の如く原子濃度にして約 $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ を越えて過剰に添加せずとも、安定して p 形層 3 を得ることができる。

【0032】結晶層を GaN から形成する場合、GaN についての Mg の準位は約 250 ミリエレクトロンボルト (meV) と推定されている。一方、亜鉛 (Zn) の準位は 340 meV と Mg に比較すれば深いとされる

(JAMES H. EDGAREd i., 「PROPERTIES OF Group III Nitride s」、INSEC (London) (1994)、27

3 頁参照)。ちなみに、酸素 (O) も深い不純物準位を形成する。したがって、本発明の p 形層 3 は、ともに II 族元素である Mg と Zn とを成膜時に共にドーピングした気相成長層から構成できる。例えば、Mg と Zn を添加した、Al 組成比 x を約 0.1 ~ 0.3 とする Al, Ga, N ($x + y = 1$) 混晶系から好ましく構成できる。Zn は一般には、原子濃度にして約 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ から多くとも約 $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 程度ドーピングすればドナー不純物を補償するに充分である。別の p 形ドーパントの組合せ例には、ベリリウム (Be) と Zn との組み合わせがある。或いは浅い準位を形成するアクセプタ不純物を複数とした Mg と Be と、Zn との組合せがある。

【0033】これらの複数の不純物は、イオン注入法によって結晶層内に存在させることができる。不純物を注入する順序は特に関係ない。順序に関係なく注入したアクセプタ不純物にアニールを施すことで、不純物を活性化すれば、p 形層が形成され得る。イオン注入時の加速電圧は、所望する p 形層の層厚と注入イオン種の投影飛程との関連から適宜、決定すれば良い。注入量 (ドーズ量) は、所望する p 形キャリア濃度と被注入体の残留ドナー濃度に鑑みて選択する。

【0034】次に、p 形層に組成勾配を付ける本発明に係る構成について、図 3 を用いて説明する。

【0035】図 3 は本発明の第 2 の実施形態を示す図で、図 3 (a) は本発明に係る発光部の積層構造を示し、図 3 (b) 及び図 3 (c) は p 形層の組成勾配層の説明図である。図 3 (b) 及び図 3 (c) における横軸は、p 形層 3 a の表面からの深さを、縦軸は組成比 D をそれぞれ表している。図中、第 1 の実施形態と同じ構成要素には、同一の符号を付してその説明を省略する。

【0036】ここでは、発光部 10 a の p 形層 3 a は、Al, Ga, N, M_i (但し、 $x + y = 1$ 、 $0 \leq x$, $y \leq 1$ 、 $0 < a \leq 1$ 、M: 窒素以外の V 族元素) 混晶系から構成されているものとする。組成の勾配を付す対象とする構成元素は、Al, Ga, N, M_i の各構成元素の何れでも良い。複数の構成元素の組成を同時に変化させても構わない。

【0037】この実施形態では、p 形層 3 a を組成勾配層 3 1 と禁止帯幅小領域 3 2 とから構成する。図 3

(b) では、Al に勾配を付すことで組成勾配層 3 1 を形成してある。例えば、Ga_{0.8}In_{0.2}N から成る発光層 2 との接合界面 4 において Al 組成比を一挙に 0.2 とすることで、発光層 2 との 0.3 eV 以上の禁止帯幅を確保し、表面に向けて Al 組成比を漸次減少させることで組成が連続的に変化する組成勾配層 3 1 を形成してある。表面側は、Al 組成比が「0」となって、禁止帯幅が約 3.4 eV の GaN から成る禁止帯幅小領域 3 2 が形成されている。

【0038】図 3 (c) では、Al, Ga, N, M_i の窒

素以外のV族元素Mに砒素 (As) やリン (P) を用いて、そのAsやPの組成に勾配を付すことで、組成勾配層31を形成してある。この場合の組成勾配層31は、発光層2との接合界面4から組成比Dを増加させることで形成する。p形層3aの表面側に形成した禁止帯幅小領域32は、例えばNとAlの各組成比を0として、砒化ガリウム (GaAs) 或いはリン化ガリウム (GaP) とする。GaAs及びGaPの室温での禁止帯幅は各々、1.43 eV及び2.26 eVである。何れもGaNの3.39 eVより小さく、したがって低抵抗のp形層を得るのに都合が良い。また、GaAs及びGaPの正孔移動度も大きい。p形GaNの正孔のHall移動度が概して数十 $\text{cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$ であるのに対し、GaAs及びGaPの正孔移動度は120~420 $\text{cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$ とされる (上記の「III-V族化合物半導体」、150頁参照)。よって、p形層3aの表層部を、素子動作電流を広範に拡散させるに優位となる、低抵抗の層とすることができる。また、透光性薄膜電極を構成する従来のAu等の金属膜に比較すれば、光の透過率は高い。すなわち、表層部をGaAs或いはGaPかそれに近い組成の低禁止帯幅の半導体層とすれば、従来の金属薄膜から成る透光性薄膜電極に比し、発光を外部へ取り出す際の取り出し効率を向上させることができ、また、素子動作電流を発光面の広範に効率よく拡散できる。

【0039】なお、組成勾配層31は、上記した複数の不純物をドーピングすることと併用して形成してもよいし、単一の不純物をドーピングすることと併用して形成してもよいし、さらにはアンドープで単独で形成するようにしてもよい。

【0040】上記したように、この実施形態では、p形層3aに組成勾配層31を設けている。その組成勾配は、発光層2との接合界面4で禁止帯幅が最も高く、p形層3aの表面に向けて禁止帯幅が小となるように付与している。そして、発光層2との接合界面4では、電子に対する障壁を形成して電子を発光層の内部に閉じこめるために、また電子を発光層2との接合領域に選択的に局在させるために、発光層2より禁止帯幅を0.3 eV程度高くするものである。

【0041】一方、p形層3aの表面側の禁止帯幅は、p形のオーミック電極 (p形パッド電極) が容易に形成できる程度に小さくしている。p形層3aの表面側に向けて組成勾配を付し、表面側の禁止帯幅が3.0 eV以下となる禁止帯幅小領域32を設けるようにしたp形層3aは特に有意義である。この禁止帯幅小領域32は、良好なオーミック特性を与えるコンタクト層として利用できると同時に、電流拡散層としても利用できるからである。すなわち、従来の如くの電流拡散のための透光性薄膜電極が不要ともできる。ところで、表面での禁止帯幅を発光層2からの発光波長に相当する禁止帯幅以下と

すると、発光が吸収される。したがって、p形層の表面での禁止帯幅を発光波長に相当する禁止帯幅以下とする場合にあっては、その禁止帯幅を有する領域の層厚は数十nm程度として発光の吸収の度合を低減するようにするのが望ましい。

【0042】このように、p形層3aに組成勾配を付したので、p形層3aは、従来のp形クラッド層と、p形コンタクト層と、さらに電流拡散機能を発揮する透光性薄膜電極とを併せ持った多機能層となる。すなわち、p形層3a一層をもって、従来のp形クラッド層とp形コンタクト層との双方の機能が果たせると同時に、透光性薄膜電極の機能も果たせるようになり、したがって積層構造を大幅に簡略化することができる。

【0043】組成勾配層31の全体としての層厚は概ね、20nm~500nmとするのが望ましい。約20nm未満の薄い層は透光性の観点からすれば有利であるが、組成勾配を安定的に付す制御性に欠ける。約500nmを越える厚膜では、組成の勾配を制御するには都合が良いが、層内の転位密度に増加を来す場合がある。従来例のように、格子定数を異にする材料からクラッド層とコンタクト層を構成する場合に接合界面で発生するミスフィット転位の密度程ではないが、組成勾配を付して格子定数の変化を緩やかとした場合でも、組成勾配層31を厚くすると転位密度は増加する。転位を多く内在する層には、良好なオーミック特性の電極を形成するのは難しい。好ましい組成勾配層31の層厚は大凡、50nmから250nmである。

【0044】上記の説明では、組成勾配層31での組成は、連続的に増加または減少させるようにしたが、その組成を段階的にステップ状に変化させるように構成してもよい。その場合、組成変化に応じて禁止帯幅も段階的に変化することとなる。

【0045】また、発光層2との接合界面4から直接的に組成勾配層31を設けるようにしたが、接合界面4からp形層3aの表面に向けて所定幅の組成一定領域層を設け、その組成一定領域層の終端から組成勾配層を形成するようにしてもよい。

【0046】また、組成勾配層31に連続させて所定幅の禁止帯幅小領域32を形成するようにしたが、この禁止帯幅小領域32の幅をごく狭い幅に止めるように構成してもよいし、或いは組成勾配層31をそのまま終端とするように構成してもよい。その場合でも、p形層3aの表面側の禁止帯幅は十分に小さいので、p形層3aを良好なオーミック特性を与えるコンタクト層として利用できると同時に、電流拡散層としても利用することができる。

【0047】さらに、多機能を有する組成勾配層は、単層発光層に接合して配置できるに加え、量子井戸構造の発光層の終端を成す井戸層或いは障壁層に接合させて配置することができる。例えば、終端をGaN障壁層と

し、GaInN薄層を井戸層とする単一或いは多重量子井戸構造から成る発光層にあって、本発明の組成勾配層を末端のGaN障壁層に接合させて配置するようにしてもよい。

【0048】次に、p形層の発光層との接合界面側をアンドープ層とする本発明に係る構成について、図4を用いて説明する。

【0049】図4は本発明の第3の実施形態における発光部の積層構造を概略的に示す図である。図中、第1の実施形態と同じ構成要素には、同一の符号を付してその説明を省略する。

【0050】この第3の実施形態では、発光部10bにおいて、p形層3bの発光層2との接合界面4近傍をアンドープ層33とし、そのアンドープ層33に、上記の第1の実施形態と同様の複数の不純物をドーピングしたp形層（不純物ドーブ層）34を形成し、このアンドープ層33と不純物ドーブ層34とからp形層3bを構成してある。このように、発光層2との接合界面4近傍の領域をアンドープ層33としたのは、接合界面面4近傍のn形発光層2の内部領域に創生される低次元（2次元）の電子の局在を促す量子準位を安定して形成するためである。また、その領域に局在した電子を散乱させないためである。アンドープ層33とする領域は発光層2との接合界面4から2nm以上100nm以内とする。2nm未満では、接合界面面4近傍の発光層2の内部領域に蓄積した電子の散乱を防止するに効果が得られなくなるし、100nmを越える領域をアンドープとすると、通流抵抗が増し、順方向電圧或いは閾値電圧が不要に増加するからである。発光層2との接合界面4から約5nm～約20nmの深さの領域を高純度のアンドープ層33とし、そのアンドープ層33上の不純物ドーブ層34をMgとZnを共にドーピングした領域とするp形層3bが、好ましい構成の一例である。

【0051】なお、上記の説明では、アンドープ層33上に複数の不純物をドーピングして成るp形層を形成するようにしたが、アンドープ層33上に組成勾配層を備えたp形層を形成するように構成してもよい。また、その双方、すなわち複数の不純物をドーピングして成りかつ組成勾配層を備えたp形層を形成するようにしてもよい。

【0052】次に、上記各実施形態における発光層2の結晶相の構造について説明する。発光層2は、In組成（濃度）を異にする複数の相の集合体である多相構造から構成するのが好ましい。所謂、Inの凝縮等によるIn組成の”揺らぎ”を内包する構造から構成する。代表的な多相構造例には、GaN或いはIn濃度を比較的希薄とするGaInN混晶から成る主体相（母相）と、主体相とはIn濃度を異にするGaInN混晶から成る従属相とから成る多相構造が挙げられる。Ga_{0.99}In_{0.01}Nの場合、主体相の平均的なIn組成比が約0.1

8であるのに対し、従属相のIn組成比は0.2を越え0.4程度となることがある。従属相は、通常は直径或いは横幅にして数nmから数十nmの球状或いは島状の微結晶体の体を成す。或いは数μmから数十μmの幅のInが凝集した析出体として存在する。析出体は発光層（母相）と他層との接合界面近傍に多く存在する場合がある。

【0053】主体相とは、主たる発光スペクトルを与える相であって、従属相よりも発光層2内での占有領域は大である。従属相とは、主たる発光の中心波長以外の波長領域に副次的な発光をもたらす相である。一般には、主体相からの主たる発光の波長と従属相に起因する副次的な発光波長とは、数十nm程度の隔たりがある。一例を挙げれば、Inの平均的な組成比を約7%とするGa_{0.93}In_{0.07}Nにあって、約400nmの主たる発光の波長に対し、波長が約380nmの、主たる発光と同程度の強度の副次的な発光が出現する場合がある。副次的な発光スペクトルの強度は、従属相の密度を規制すれば抑制できる。微結晶体従属相の密度を大凡、 $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以下とした多相構造発光層2が単色性に優れる発光層2として適する。発光層2をより薄層とする場合、従属相の密度はより少量に規制する必要がある。層厚が5nm程度の発光層2では、許容される微結晶体従属相の最大密度は $2.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ である。一方、発光層2の表面近傍に多く存在する析出体にあつては、発光層2の全表面積に占有する比率は35%未満とするのが好ましい。析出体が占有する表面積が層の全表面積の35%を越えると、単色性に優れる発光は望めない。

【0054】多相構造の発光層2を意識的に安定して得る一手法には、as-grownの発光層2への加熱処理法が提示できる。この加熱処理法は、（イ）発光層2内に従属相の核を発生させるための発光層2の成長温度（650℃以上950℃未満）から加熱処理温度への昇温過程、（ロ）母相内に発生させた核の周囲に従属相を発達、熟成するための950℃以上1200℃以下の高温での加熱保持過程、及び（ハ）形成した従属相の形状を定着させるに適する冷却速度での冷却過程から成る。従属相の密度は、特に昇温過程での昇温速度の選択をもって調整できる。成長設備や成長条件等により微妙な差異は認められるものの、昇温速度は、概ね30℃/分以上とするのが望ましい。毎分200℃を越える程度の極端に大きな昇温速度では、発光層2に多量の歪が導入され、発光層2の結晶性が損なわれる。昇温速度として好ましいのは約30℃/分から約50℃/分の範囲である。

【0055】微結晶体から成る従属相の密度或いは形状は透過型電子顕微鏡（TEM）を利用した一観察法である断面TEM技法で計測、観察できる。入射電子線を透過するに都合良く薄層化した発光層2の断面のTEM像には、従属相は略円形或いは台形状の黒色コントラスト

をもって撮像される。断面TEM像の撮像範囲（面積）内の従属相の数量から従属相の密度を知ることができる。また、EPMA等の元素分析機能を備えたTEMを利用すれば、主体相と従属相間のIn組成の相違も調査できる。析出体は形状が微結晶体より遙かに大であるため、光学顕微鏡で視認できる。視野内の析出体の数量から密度を知ることができる。また、光学顕微鏡写真を基に層表面での析出体の占有面積が求められる。紫外線を励起光源とする蛍光顕微鏡を利用すれば主体相と従属相との発光色の違いが認知できる。発光波長からは、対応する禁止帯幅が計算でき、禁止帯幅とIn組成の既知の相関から（特公照55-3834号公報明細書参照）、主体相と従属相とのIn組成の差異を知ることができる。

【0056】以上述べたように、この実施形態では、p形層3を、少なくとも準位の深い不純物と浅い不純物との2種類を含む複数の不純物をドーピングして形成したので、深い準位を形成する不純物は、アクセプタ（正孔）として電氣的に活性化する確率は小ではあるものの、残留ドナー（電子）を電氣的に補償することができ、ドナーを補償した状況下では、浅い準位の不純物は効果的にアクセプタとして機能でき、多数のアクセプタを層内に存在させることができる。したがって、抵抗率の低いp形の伝導層を効果的に得ることができる。また、結晶層の表面モフォロジに悪化を来すMg等のp形不純物を過剰に添加せずともよく、このため、不純物をドーピングしてもp形層3の結晶性を良好に保つことができる。したがって、発光素子として構成したときのp形層3での電氣的損失を低減でき、発光効率を向上させることができる。

【0057】また、p形層3aを、層厚の増加方向に禁止帯幅が小となるように組成に勾配を付して形成した組成勾配層31を含む構成としたので、p形層3aは、発光層2との接合界面4では、発光層2の電子に対する障壁として機能する一方、p形層3aの表面側では、禁止帯幅が小さくなってその表面側を低抵抗とする。したがって、クラッド層として、また良好なオーミック特性を与えるコンタクト層として利用できると同時に、電流拡散層としても利用することができる。すなわち、p形層3aの一層をもって、従来のp形クラッド層とp形コンタクト層との双方の機能が果たせると同時に、透光性薄膜電極の機能も果たせるようになり、したがって積層構造を大幅に簡略化することができる。また、この構造の簡略化により、p形層3aの形成時に要する時間も短縮できるので、従来p形層の形成工程に発生していた発光層の熱的変質を抑えることが可能となり、発光層の品質を良好に保つことができる。したがって、発光出力を向上させることができる。

【0058】さらに、p形層3bを、発光層2との接合界面4からの距離にして少なくとも2nm以上で100

nm以下の領域を不純物を故意に添加しないアンドープ層3としたので、接合界面4近傍のn形発光層2の内部領域に創生される低次元（2次元）の電子の局在を促す量子準位を、安定して形成することができ、また、その領域に局在した電子を散乱させないようにすることができる。このため、低次元のキャリア（電子）を、拡散長の小さな正孔が存在するp形層領域に近接させて、選択的に安定して蓄積できることとなり、したがって、電子と正孔との結合を速やかに行わせることができ、発光の高速応答性を向上させることができる。また、電子と正孔との結合が円滑に行われるので、高い発光強度と優れた単色性を得ることができる。

【0059】次に、この発明の化合物半導体発光素子を、より具体的な実施例を以て説明する。

【0060】

【実施例】（第1実施例）本発明を発光ダイオード（LED）に適用した場合について説明する。LED用途の積層構造体を構成する各構成層は一般的な常圧（大気圧）方式のMOCVD成長装置を利用して、基板上に次の手順により順次形成した。

【0061】図5は本発明の第1実施例に係るLEDを示す図であり、図6のA-A断面を示している。図6はLEDの平面図である。これらの図において、LED51用途の基礎となる積層構造体11は、基板100上に積層して構成されている。基板100として、直径2インチ（直径50mm）で厚さが約90 μ mの両面研磨した（0001）（c面）-サファイア（ α -Al₂O₃ 単結晶）を使用した。基板100上に、トリメチルアルミニウム（（CH₃）₃Al）／アンモニア（NH₃）／水素反応系により、450℃で層厚を20nmとするアンドープの窒化アルミニウム（AlN）から成る緩衝層100aを成長させた。基板100の温度を1100℃に上昇させた後、トリメチルガリウム（（CH₃）₃Ga）／アンモニア（NH₃）／水素反応系により、緩衝層100a上に珪素（Si）をドーピングしたn形窒化ガリウム（GaN）から成る下クラッド層101を積層した。下クラッド層101の層厚は約3 μ mとし、キャリア濃度は層厚方向に略一様の約 1×10^{18} cm⁻³とした。

【0062】下クラッド層101を成長させた後、基板温度を1100℃から870℃に降温した。その後、トリメチルガリウム／トリメチルインジウム（（CH₃）₃In）／アンモニア／アルゴン（Ar）反応系を利用して、平均的なインジウムの組成比を0.20とするアンドープのn形窒化ガリウム・インジウム（Ga_{0.80}In_{0.20}N）層を発光層102として積層した。発光層102の成長速度は約2nm／分に設定し、層厚は5nmとした。

【0063】発光層102の成長終了後、アルゴン気流中で基板100の温度を870℃から1050℃に昇温

した。昇温過程で不必要に多量の従属相の核の発生を防止するため、昇温は1.5分間で実施した。1050℃に到達後、直ちにトリメチルガリウム／トリメチルアルミニウム／アンモニア反応系によりアルミニウム組成比が0.1の、マグネシウム(Mg)と亜鉛(Zn)を共にドーピングしたp形窒化アルミニウム・ガリウム混晶($\text{Al}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{N}$)から成る上クラッド層(不純物ドーブ層)103を積層した。Mgのドーピング源には、ビス-メチルシクロペンタジエニルマグネシウム($\text{bis}-(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Mg}$)を使用した。Mgの成長系への供給量は毎分0.2マイクロモル(μmol)とした。Znはジエチル亜鉛($(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Zn}$)を体積濃度にして100ppm含む水素ガスを使用してドーピングした。ジエチルZnの供給量は毎分0.04マイクロモルに設定した。5分間に亘り成膜を続けた。厚さは0.2 μm とした。

【0064】上クラッド層103の成膜後、基板100の温度を1050℃に維持したままで、トリメチルガリウム／アンモニア／水素／アルゴン反応系により、Mg及びZnを共にドーピングした窒化ガリウムから成るp形コンタクト層104を堆積した。Mgのドーピング源には、上記のMg化合物を使用した。Mgの反応系への供給量は、毎分0.2 μmol とした。Znは上記のドーピング源を使用した。Znの供給量は毎分0.04 μmol とした。上記の各層を成長させた際の流量条件を図7に纏める。p形コンタクト層104の層厚は0.1 μm とした。

【0065】コンタクト層104の成膜後、1050℃から950℃に毎分50℃の速度で降温した。950℃から750℃には10℃/分の速度で降温した。750℃に降下した後は、MOCVD反応炉内に毎分約15リットルの水素ガスを通流させ、室温近傍の温度に半ば強制的に冷却した。750℃から室温近傍の温度に低下するに約30分を要した。これで、積層構造体11の製作を完了した。

【0066】断面TEM観察により、発光層102は微結晶粒を内包する多相構造であるのが確認された。母相の平均的なIn組成比は約0.15であった。微結晶粒の平均的な大きさは直径にして約2nmであった。微結晶粒の密度は約 $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ と算出された。発光層102と上クラッド層103との接合界面近傍の領域には、特にInの凝集に起因する黒色の島状のコントラスト(凝集体)が散見された。凝集体の横幅は数十 μm 程度であった。凝集体のIn組成比は最大で約0.25であった。最小のIn組成比は約0.05であった。

【0067】p形コンタクト層104及びp形上クラッド層103をプラズマエッチングにより除去し、発光層102の表面を露出させた。紫外光を励起光源とする蛍光顕微鏡で発光層102の表面を観察した。表面には、円形或いは多角形状の島状の凝集体の散在するのが確認

された。凝集体の大きさは横幅或いは直径にして総じて約10～約50 μm 程度であった。平均的な大きさは直径にして約30 μm であった。母相からの発光波長は約430～約440nmであった。凝集体からの主な発光の波長は約415nm及び約475nmであった。発光波長の分布状況から母相の占有する面積は、発光層102の表面の面積に対し約85%と計測された。

【0068】上クラッド層103及びコンタクト層104内のMgの原子濃度は約 $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ であった。同じくSIMS分析によるZnの原子濃度は約 $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ であった。上クラッド層103内のSi原子のバックグラウンド濃度は約 $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ であり、コンタクト層104内のそれは約 $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ であった。また、上クラッド層103と発光層102との接合界面でのAl組成比は約0.09と定量された。 $\text{Al}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{N}$ から成るクラッド層103と $\text{Ga}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{N}$ から成る発光層102との禁止帯幅の差異は約0.8eVである。コンタクト層104のキャリア濃度はホール効果測定法で約 $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ で、比抵抗は約3.1 $\Omega \cdot \text{cm}$ であった。このように、MgとZnの2種類を同時にドーピングしたことで、単一の不純物としてMgをドーピングしていたものに比べ確実に低い比抵抗値が得られた。上クラッド層104のキャリア濃度は約 $7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ であった。

【0069】上記の積層構造体11にプラズマエッチング加工を施し、図5に示すようなメサに成型した。p形パッド電極107は、窒化ガリウムから成るコンタクト層104に接触する金(90重量%)・ベリリウム(10重量%)合金膜107aと、その上のAu膜107bとの重層膜から構成した。p形パッド電極107には、層厚を約20nmとするAu薄膜から成る透光性薄膜電極106を配置した。透光性薄膜電極106の表面は酸化ニッケル膜106aで被覆した。n形パッド電極109はAlから構成した。このようにして、LED51を構成した。

【0070】上記構成のLED51において、p形パッド電極107と、n形パッド電極110との間に通電して発光させたときの、主たる発光スペクトルの中心波長は約440nmであり、半値幅は10nmであった。発光出力は1.5mWであった。副次的なスペクトルは波長約420nm及び480nmに出現した。主たる発光の強度は、波長を420nmとする副次的な発光の約40倍であり、波長を480nmとする副次的な発光の約60倍となった。20mA当たりの順方向電圧は3.7ボルト(V)であった。

【0071】(第2実施例)図8は本発明の第2実施例に係るLEDを示す図である。この第2実施例でのLED52において、上記第1実施例のLED51と同一の構成要素には、同一の符号を付してその説明を省略する。図において、n形下クラッド層101上に、820

℃でInの平均組成比を0.25とするn形のアンドープ窒化ガリウム・インジウム ($\text{Ga}_{0.75}\text{In}_{0.25}\text{N}$) から成る発光層122を堆積した。40秒間に亘り成膜を継続して6nmの層厚の発光層を得た。成膜後、1100℃へ昇温した。昇温過程での従属相の核の過剰な発生を防止するために、昇温速度は90℃/分とした。

【0072】温度が1100℃に安定する迄、5分間待機した。その後、Al組成比を0.20とするアンドープで高抵抗のn形窒化アルミニウム・ガリウム混晶 ($\text{Al}_{0.20}\text{Ga}_{0.80}\text{N}$) から成る高純度のアンドープ層123aを堆積した。層厚は2nmとした。成膜時間は20秒間であった。続けて、MgとZnをドーピングしたp形の $\text{Al}_{0.20}\text{Ga}_{0.80}\text{N}$ 混晶から成る不純物ドーピング層123bを堆積した。Mg及びZnのドーピング源とそれらの成膜系内への供給量は第1実施例と同一とした。成膜時間は5分間とし、0.12μmの不純物ドーピング層123bを得た。上記のアンドープ層123a及び不純物ドーピング層123bからp形上クラッド層123を形成した。

【0073】p形上クラッド層123上には、MgとZnを共にドーピングしたp形GaNから成るp形コンタクト層124を堆積した。p形コンタクト層124の層厚は0.1μmとした。成膜には、5分を要した。成膜終了後、ArとNH₃の混合気流中で950℃に50℃/分の速度で冷却した。したがって、発光層122を950℃以上の温度に曝した時間は18分間であった。950℃から800℃へは毎分15℃の速度で降温した。800℃で10分間保持した後、650℃に毎分15℃の速度で降温した。650℃に降温した時点でMOCVD反応炉内へのアンモニアガスの供給を停止した。その後、反応炉の外壁に冷風を送気し室温迄、強制的に冷却した。これで、積層構造体12の製作を完了した。

【0074】断面TEM観察により、発光層122は微結晶粒を内包する多相構造であるのが確認された。母相の平均的なIn組成比は約0.22であった。微結晶粒の平均的な大きさは直径にして約3nmであった。微結晶粒の密度は約 $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ と算出された。発光層122と上クラッド層123との接合界面近傍の領域には、特にInの凝集に起因する黒色の島状のコントラスト (凝集体) が散見された。凝集体の横幅は数十μm程度であった。凝集体のIn組成比は最大で約0.15であった。最小のIn組成比は約0.08であった。

【0075】実施例1と同様にして発光層122の表面を蛍光顕微鏡で観察した。発光層122の表面には、円形或いは多角形状の断面の凝集体の散在が周囲との蛍光色の差異から確認された。発光層122表面での平均的な凝集体の大きさは横幅或いは直径にして約80μmであった。母相からの平均的な発光波長は約455nmであった。凝集体からの発光は主に約410~440nmの帯域に出現した。発光波長の分布状況から母相の占有

する面積は、発光層122の表面の面積に対し74%と計測された。

【0076】p形不純物ドーピング層123b及びp形コンタクト層124内のMgの原子濃度は約 $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ であった。同じくSIMS分析によるZnの原子濃度は約 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ であった。上クラッド層123内のSi原子のバックグラウンド濃度は約 $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ であり、コンタクト層124内のそれは約 $8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ であった。また、p形上クラッド層123と発光層122との接合界面でのAl組成比は約0.20と定量された。 $\text{Al}_{0.20}\text{Ga}_{0.80}\text{N}$ から成るアンドープ層123aと、 $\text{Ga}_{0.25}\text{In}_{0.75}\text{N}$ から成る発光層122との禁止帯幅の差異は約1.2eVである。p形コンタクト層124のキャリア濃度はホール効果測定法で約 $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ で、比抵抗は約4.1Ωcmであった。このように、MgとZnの2種類を同時にドーピングしたことで、単一の不純物としてMgをドーピングしていたものに比べ確実に低い比抵抗値が得られた。上クラッド層123のキャリア濃度は約 $6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ であった。

【0077】実施例1と同様の手法で、積層構造体12にプラズマエッチング加工を施し、LED52を作製した。電極間に通電し発光させたときの主たる発光スペクトルの中心波長は約460nmであり、半値幅は12nmであった。発光出力は1.4mWであった。副次的なスペクトルは435nm近傍の位置に出現したが、主たる発光の強度に比較して約1/100未満の微弱なものであった。20mA当たりの順方向電圧は3.5ボルト (V) であった。

【0078】(第3実施例) 図9は本発明の第3実施例に係るLEDを示す図である。図10はそのp形クラッド層内部での元素の濃度分布状況を示すSIMS分析結果であり、層表面からの深さ方向でのAl、Ga、Mg及びZnの濃度分布を示している。この第3実施例でのLED53において、上記第1実施例のLED51と同一の構成要素には、同一の符号を付してその説明を省略する。

【0079】これらの図において、n形下クラッド層101上に、850℃でInの平均組成比を0.15とするn形のアンドープ窒化ガリウム・インジウム ($\text{Ga}_{0.85}\text{In}_{0.15}\text{N}$) から成る発光層132を堆積した。60秒間に亘り成膜を継続して5nmの層厚の発光層132を得た。成膜後、1020℃へ昇温した。昇温過程での従属相の核の過剰な発生を防止するために、昇温速度は60℃/分とした。温度が1020℃に安定する迄、3分間待機した。

【0080】その後、発光層132上に次の順序でp形の上クラッド層133を堆積した。まず、発光層132との接合界面から15nmの領域はアンドープで高抵抗のn形窒化アルミニウム・ガリウム混晶 ($\text{Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{N}$) から成るアンドープ層133aを堆積した。続

けて、MgとZnを共にドーピングするとともに表面に向けてAl組成比を漸次減少させた窒化アルミニウム・ガリウム混晶層から成る組成勾配層133bを堆積した。Al組成比は、図10に示すように、アンドープ層133aとの接合界面で0.15とし、その後層厚の増加方向に直線的に減じた。表面側にはAl組成比を0とし、MgとZnとのドーピング量を層厚方向に略一定に保持して成るp形GaN層を禁止帯幅小領域133cとして形成した(図10)。この組成勾配層133bと禁止帯幅小領域133cとの合計の層厚は0.15 μ mとした。これにより、アンドープ層133a、組成勾配層133b及び禁止帯幅小領域133cから成るp形の上クラッド層133が形成された。成膜には6分間を要した。

【0081】成膜終了後、ArとNH₃の混合気流中で950℃に35℃/分の速度で降温した。したがって、発光層を950℃以上の温度に曝した時間は合計で11分間であった。この時間は従来に比べ大幅な時間短縮であり、このように大幅な時間短縮となったのは、組成勾配層133b及び禁止帯幅小領域133cでもってコンタクト層の機能を発揮させ、コンタクト層を設ける工程を省略できたためである。950℃から800℃へは毎分10℃の速度で降温した。800℃で15分間保持した後、650℃に毎分15℃の速度で降温した。650℃に降温した時点でMOCVD反応炉内へのアンモニアガスの供給を停止した。その後は自然放冷に任せて室温に冷却した。これで、積層構造体13の製作を完了した。

【0082】断面TEM観察により、発光層132は微結晶粒を内包する多相構造であるのが確認された。母相の平均的なIn組成比は約0.12であった。微結晶粒の平均的な大きさは直径にして約2nmであった。微結晶粒の密度は約 1×10^{16} cm⁻³と算出された。上クラッド層133との接合界面近傍の領域には、特にInの凝集に起因する黒色コントラストを生ずる凝集体が散見された。凝集体の横幅は数十 μ m程度であった。凝集体のIn組成比は最大で約0.30であった。最小のIn組成比は約0.08であった。

【0083】実施例1と同様にして発光層132の表面を蛍光顕微鏡で観察した。発光層132の表面には、円形或いは多角形状の断面の凝集体の散在が周囲との蛍光色の差異から確認された。発光層132表面での平均的な凝集体の大きさは横幅或いは直径にして約70 μ mであった。母相からの平均的な発光波長は約420nmであった。凝集体からの発光は主に約410nmと約470nmの波長に出現した。発光波長の分布状況から母相の占有する面積は、発光層132の表面の面積に対し88%と計測された。

【0084】上クラッド層133内のMgの原子濃度は約 4×10^{18} cm⁻³であった。同じくSIMS分析によ

るZnの原子濃度は約 3×10^{18} cm⁻³であった。クラッド層内のSi原子のバックグランド濃度は約 1×10^{17} cm⁻³であった。また、p形クラッド層と発光層の界面でのAl組成比は0.15と定量された。Al_{0.15}Ga_{0.85}Nから成るアンドープ層133aとGa_{0.85}In_{0.15}Nから成る発光層132との禁止帯幅の差異は約0.8eVである。p形組成勾配層の表層部(禁止帯幅小領域133c)の平均的なキャリア濃度はホール効果測定法で約 2×10^{17} cm⁻³で、比抵抗は約2.0 Ω ・cmと計測された。このように、MgとZnの2種類を同時にドーピングしたこと、及び組成に勾配を付したこととで、さらに一層低い比抵抗値を得ることができた。したがって、透光性薄膜電極の形成も必要でなくなった。

【0085】実施例1と同様の手法で、積層構造体13にプラズマエッチング加工を施し、LED53を作製した。電極間に通電し発光させたときの主たる発光スペクトルの中心波長は約425nmであり、半値幅は13nmであった。発光出力は1.3mWであった。副次的なスペクトルは410nm近傍と約475nmの位置に出現したが、主たる発光の強度に比較して何れも約1/80未満の微弱なものであった。20mA当たりの順方向電圧は3.6ボルト(V)であった。

【0086】(第4実施例)図11は本発明の第4実施例に係るLEDを示す図である。この第4実施例でのLED54において、上記第1実施例のLED51と同一の構成要素には、同一の符号を付してその説明を省略する。図において、発光層142は、上記第3実施例の発光層142と同じ構成とし、その発光層142上に、次の順序でp形の上クラッド層143を堆積した。まず、発光層142との接合界面から15nmの領域は、上記第3実施例のアンドープ層143aと同じ構成とし、高抵抗のアンドープn形でAl_{0.15}Ga_{0.85}N混晶から成るアンドープ層143aを1020℃で成長させた。その後、基板温度を980℃に低下させ、そのアンドープ層143a上に、MgとZnを共にドーピングするとともに、AlとAsの各組成に組成勾配を付したp形Al_xGa_{1-x}N_{1-y}As_y混晶から成る組成勾配層143bを堆積した。

【0087】Al組成比xは、アンドープ層143aとの接合界面で0.15とし、その後層厚の増加方向に直線的に減じた。また、層厚の増加方向でのAl組成比の減少に対応させて、砒素Asの組成比を0より0.10に漸次直線的に増加させた。表面側にはAl組成比を0とし、As組成比及びMg、Znドーピング量をそれぞれ層厚方向に略一定に保持して成るp形GaN_{0.99}As_{0.01}層を禁止帯幅小領域143cとして形成した。この組成勾配層143bと禁止帯幅小領域143cとの合計の層厚は0.15 μ mとした。これにより、アンドープ層143a、組成勾配層143b及び禁止帯幅小領域1

43cから成るp形の上クラッド層143が形成された。成膜には8分間を要した。なお、 $GaN_{0.99}As_{0.01}$ から成る禁止帯幅小領域143cの禁止帯幅は約1.0eVである。

【0088】成長後、950℃に約20秒間で降下させた。950℃から800℃には毎分15℃で冷却した。したがって、発光層を950℃以上の温度に曝した時間は合計で7分間であった。この時間は、上記第3実施例の場合と同様に、従来に比べて大幅な時間短縮であり、このように大幅な時間短縮となったのは、組成勾配層143b及び禁止帯幅小領域143cでもってコンタクト層の機能を発揮させ、コンタクト層を設ける工程を省略できたためである。その後、800℃で5分間保持した後、MOCVD炉内へのAs源としたアルシン(AsH₃) (10体積%) - 水素(90体積%) 混合ガスの供給を停止した。800℃からはAr雰囲気です室温迄冷却した。これで、積層構造体14の製作を完了した。

【0089】断面TEM観察により、発光層142は微結晶粒を内包する多相構造であるのが確認された。母相の平均的なIn組成比は約0.12であった。微結晶粒の平均的な大きさは直径にして約2nmであった。微結晶粒の密度は約 $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ と算出された。上クラッド層143との接合界面近傍の領域には、特にInの凝集に起因する黒色コントラストを生ずる凝集体が散見された。凝集体の横幅は数十μm程度であった。凝集体のIn組成比は最大で約0.28であった。最小のIn組成比は約0.06であった。

【0090】実施例1と同様にして発光層142の表面を蛍光顕微鏡で観察した。発光層142の表面には、円形或いは多角形状の断面の凝集体の散在が周囲との蛍光色の差異から確認された。発光層表面での平均的な凝集体の大きさは横幅或いは直径にして約70μmであった。母相からの平均的な発光波長は約420nmであった。凝集体からの発光は主に約405nmと約470nmに出現した。発光波長の分布状況から母相の占有する面積は、発光層142の表面の面積に対し85%と計測された。

【0091】組成勾配層143b内のMgの原子濃度は約 $6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ であった。同じくSIM分析によるZnの原子濃度は約 $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ であった。組成勾配層143b内のSi原子のバックグラウンド濃度は約 $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ であった。また、上クラッド層143と発光層142の接合界面でのAl組成比は約0.15と定量された。Al_{0.15}Ga_{0.85}Nから成るアンドープ層143aとGa_{0.80}In_{0.20}Nから成る発光層142との禁止帯幅の差異は約0.9eVである。p形組成勾配層の表層部(禁止帯幅小領域143c)のキャリア濃度はホール測定法で約 $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ で、比抵抗は約0.9Ω・cmと計測された。このように、上記第3実施例の場合と同様に、MgとZnの2種類を同時にドー

ピングしたこと、及び組成に勾配を付したことにより、さらには表層側を $GaN_{0.99}As_{0.01}$ で形成し禁止帯幅を大幅に小としたにより、さらに一層低い比抵抗値を得ることができた。

【0092】積層構造体14にプラズマエッチング加工等を施すことで、LED54を作製した。組成勾配層143bを備えることで、p形クラッド層とp形コンタクト層と電流拡散層の機能を兼用する上クラッド層143上にはp形パッド電極107を形成した。p形パッド電極107を形成する上クラッド層143の表面は禁止帯幅を1.0eVとする窒化物半導体($GaN_{0.99}As_{0.01}$)で構成したため、透光性薄膜電極は敷設しなかった。他の構成は実施例1と同様とした。電極間に通電し発光させたときの主たる発光スペクトルの中心波長は約425nmであり、半値幅は13nmであった。発光出力は1.3mWであった。副次的なスペクトルは405nm近傍と約475nmの位置に出現したが、主たる発光の強度に比較して何れも約1/80未満の微弱なものであった。20mA当たりの順方向電圧は3.6ボルト(V)であった。

【0093】上記の説明では、本発明をIII族窒化物半導体に適用して説明したが、他の半導体、例えば炭化珪素(SiC)などのIV-IV族半導体や、リン化ホウ素(BP)などのIII-V族半導体にも同様に適用することができる。

【0094】また、本発明を発光ダイオード(LED)に適用した場合について説明したが、本発明は、他の発光素子、例えばレーザダイオード(LD)にも同様に適用することができる。

【0095】

【発明の効果】この発明は上記した構成からなるので、以下に説明するような効果を奏することができる。請求項1に記載の発明では、p形半導体層を、少なくとも準位の深い不純物と浅い不純物との2種類を含む複数の不純物をドーピングして形成したので、深い準位を形成する不純物は、アクセプタ(正孔)として電氣的に活性化する確率は小ではあるものの、残留ドナー(電子)を電氣的に補償することができ、ドナーを補償した状況下では、浅い準位の不純物は効果的にアクセプタとして機能でき、多数のアクセプタを層内に存在させることができる。したがって、抵抗率の低いp形の伝導層を効果的に得ることができる。また、結晶層の表面モフォロジに悪化を来すMg等のp形不純物を過剰に添加せずともよく、このため、不純物をドーピングしてもp形半導体層の結晶性を良好に保つことができる。したがって、発光素子として構成したときのp形半導体層での電氣的損失を低減でき、発光効率を向上させることができる。

【0096】また、請求項2に記載の発明では、p形半導体層を、層厚の増加方向に禁止帯幅が小となるように組成に勾配を付して形成した組成勾配層を含む構成とし

たので、p 形半導体層は、発光層との接合界面では、発光層の電子に対する障壁として機能する一方、p 形半導体層の表面側では、禁止帯幅が小さくなってその表面側を低抵抗とする。したがって、クラッド層として、また良好なオーミック特性を与えるコンタクト層として利用できると同時に、電流拡散層としても利用することができる。すなわち、p 形半導体層の一層をもって、従来の p 形クラッド層と p 形コンタクト層との双方の機能が果たせると同時に、透光性薄膜電極の機能も果たせるようになり、したがって積層構造を大幅に簡略化することができる。

【0097】また、この構造の簡略化により、p 形半導体層の形成時に要する時間も短縮できるので、従来 p 形半導体層の形成工程に発生していた発光層の熱的変質を抑えることが可能となり、発光層の品質を良好に保つことができる。したがって、発光出力を向上させることができる。

【0098】さらに、請求項 7 に記載の発明では、p 形半導体層を、発光層との接合界面からの距離にして少なくとも 2 nm 以上で 100 nm 以下の領域を不純物を故意に添加しないアンドープ層としたので、接合界面近傍の発光層の内部領域に創生される低次元（2 次元）の電子の局在を促す量子準位を、安定して形成することができ、また、その領域に局在した電子を散乱させないようにすることができる。このため、低次元のキャリア（電子）を、拡散長の小さな正孔が存在する p 形層領域に近接させて、選択的に安定して蓄積できることとなり、したがって、電子と正孔との結合を速やかに行わせることができ、発光の高速応答性を向上させることができる。また、電子と正孔との結合が円滑に行われるので、高い発光強度と優れた単色性を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明に係る化合物半導体発光素子の発光部を概略的に示す図であり、図 1（a）はその積層構造を示し、図 1（b）は p 形層の概念図である。

【図 2】p 形層での電子分布を模式的に示す図であり、図 2（a）はアンドープ状態の p 形層での電荷分布を、図 2（b）は深い準位の不純物のみをドーピングした場合の電荷の分布を、図 2（c）は深い準位と浅い準位の 2 種類の不純物を同時にドーピングした場合の電荷の分布をそれぞれ示している。

【図 3】本発明の第 2 の実施形態を示す図で、図 3（a）は本発明に係る発光部の積層構造を示し、図 3（b）及び図 3（c）は p 形層の組成勾配層の説明図である。

【図 4】本発明の第 3 の実施形態における発光部の積層構造を概略的に示す図である。

【図 5】本発明の第 1 実施例に係る LED を示す図であり、図 6 の A-A 断面を示している。

【図 6】第 1 実施例に係る LED の平面図である。

【図 7】第 1 実施例の積層構造体各層を成長させる際の成分供給量を示す図である。

【図 8】本発明の第 2 実施例に係る LED を示す図である。

【図 9】本発明の第 3 実施例に係る LED を示す図である。

【図 10】第 3 実施例に係る LED の p 形クラッド層内部での元素の濃度分布状況を示す SIMS 分析結果であり、層表面からの深さ方向での Al、Ga、Mg 及び Zn の濃度分布を示している。

【図 11】本発明の第 4 実施例に係る LED を示す図である。

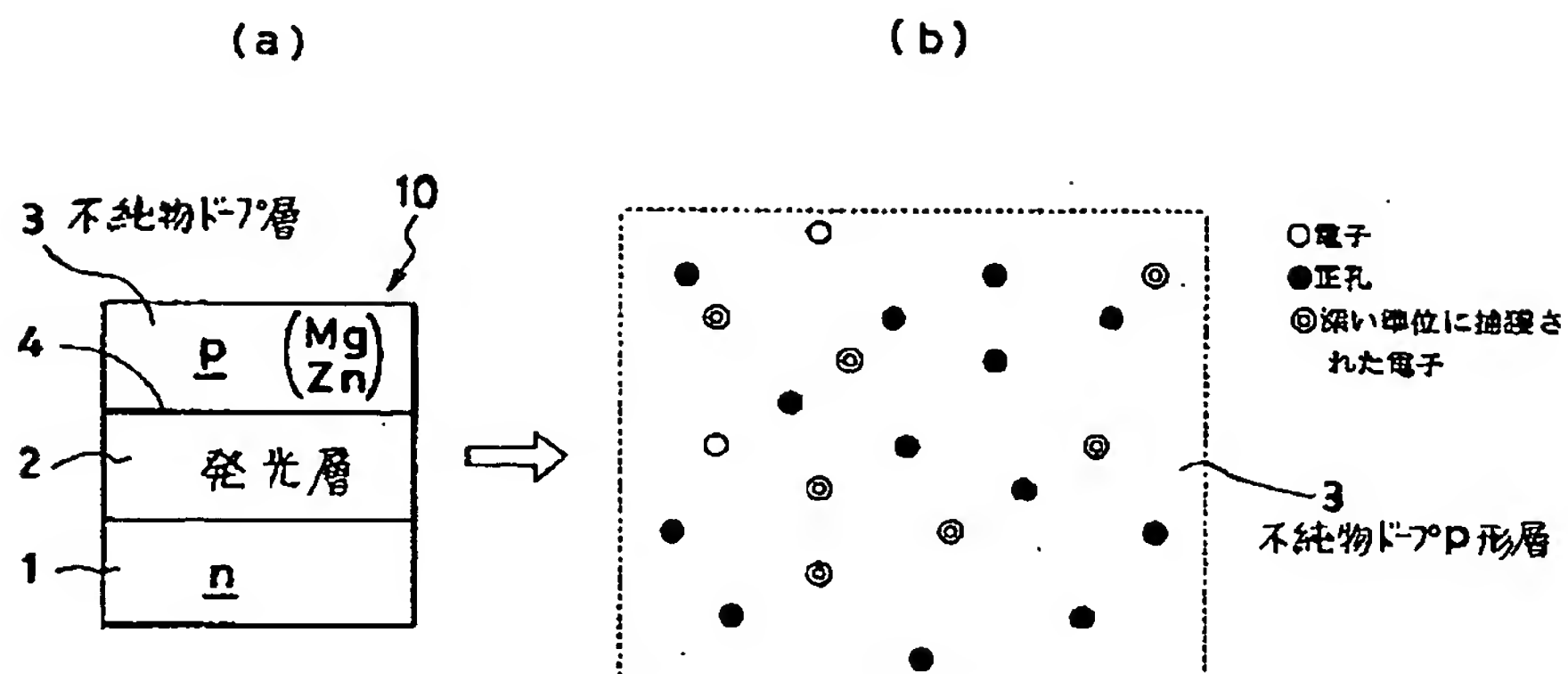
【図 12】従来の LED の発光部を模式的に示す断面図である。

【符号の説明】

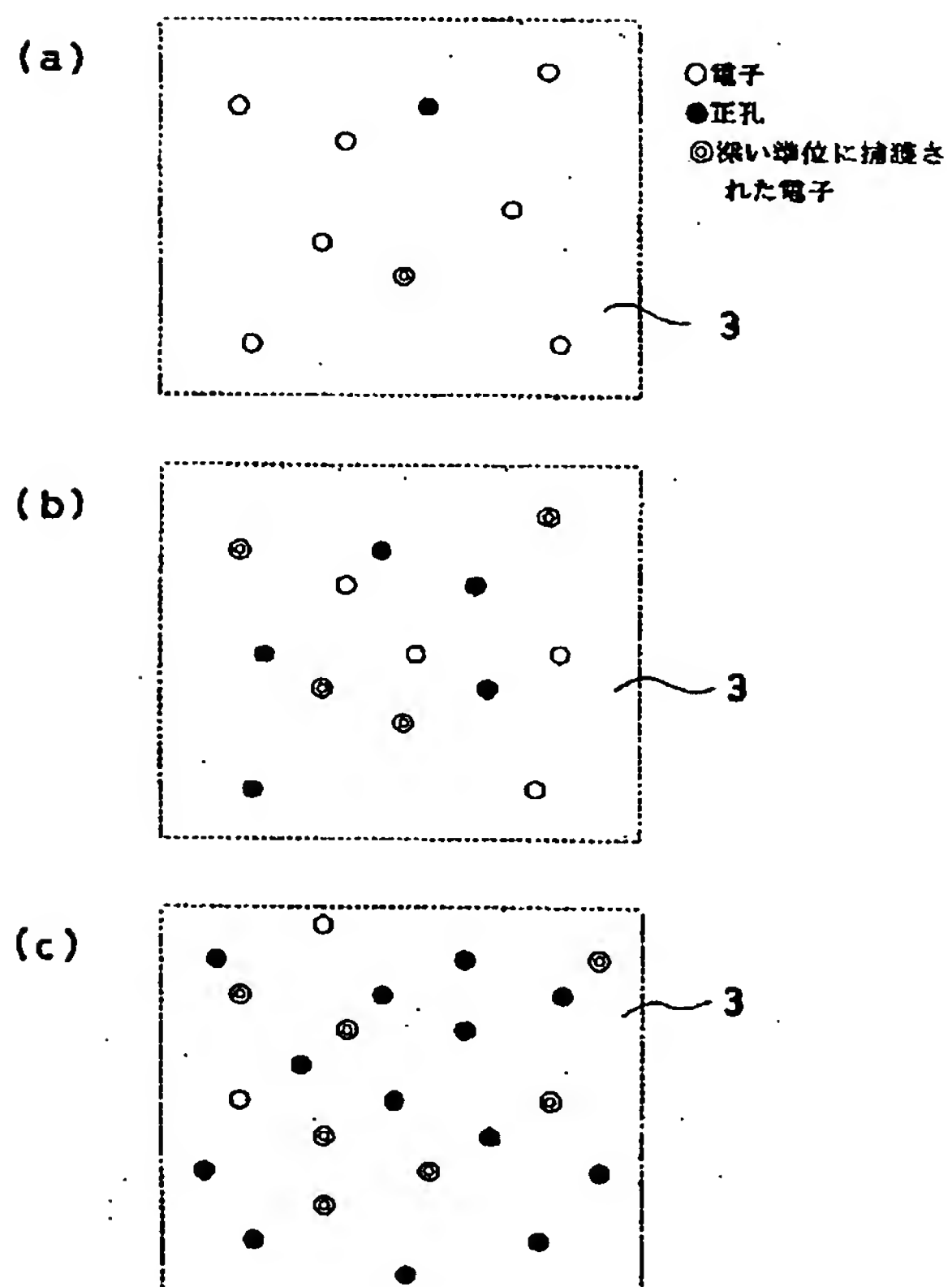
- 1 n 形層
- 2 発光層
- 3, 3 a, 3 b p 形層
- 4 発光層と p 形層との接合界面
- 10, 10 a, 10 b 発光部
- 11, 12, 13, 14 積層構造体
- 31 組成勾配層
- 32 禁止帯幅小領域
- 33 アンドープ層
- 34 不純物ドーピング層
- 51, 52, 53, 54 LED
- 100 基板
- 100 a 緩衝層
- 101 下クラッド層
- 102 発光層
- 103 上クラッド層（不純物ドーピング層）
- 104 コンタクト層（不純物ドーピング層）
- 106 透光性薄膜電極
- 106 a 金属酸化物保護膜
- 107 p 形パッド電極
- 107 a Au・Be 合金膜
- 107 b Au 膜
- 109 n 形パッド電極
- 123, 133, 143 上クラッド層
- 123 a アンドープ層
- 123 b 組成勾配層
- 124 コンタクト層
- 133 a アンドープ層
- 133 b 組成勾配層
- 133 c 禁止帯幅小領域
- 143 a アンドープ層
- 143 b 組成勾配層
- 143 c 禁止帯幅小領域
- 電子
- 正孔

◎ 深い準位に捕獲された電子

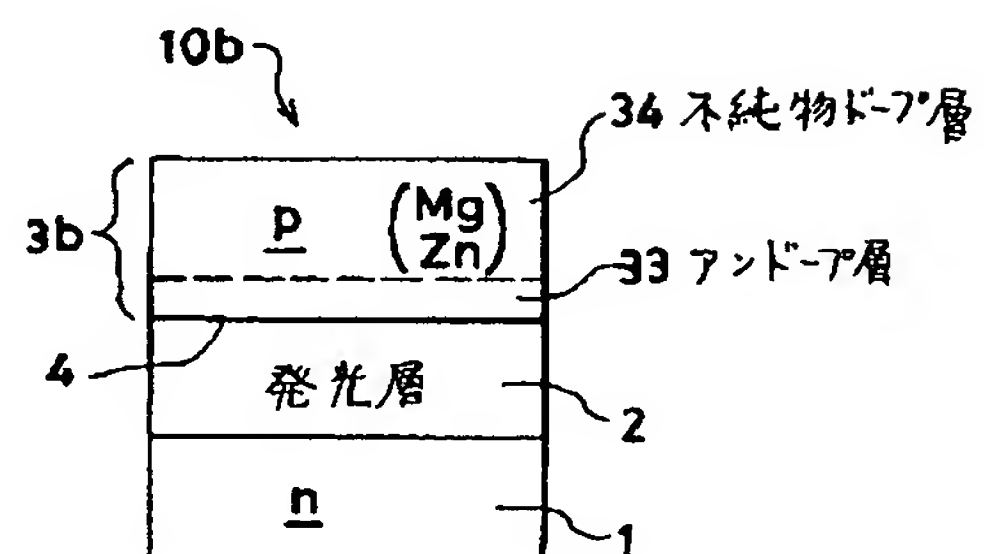
【図 1】



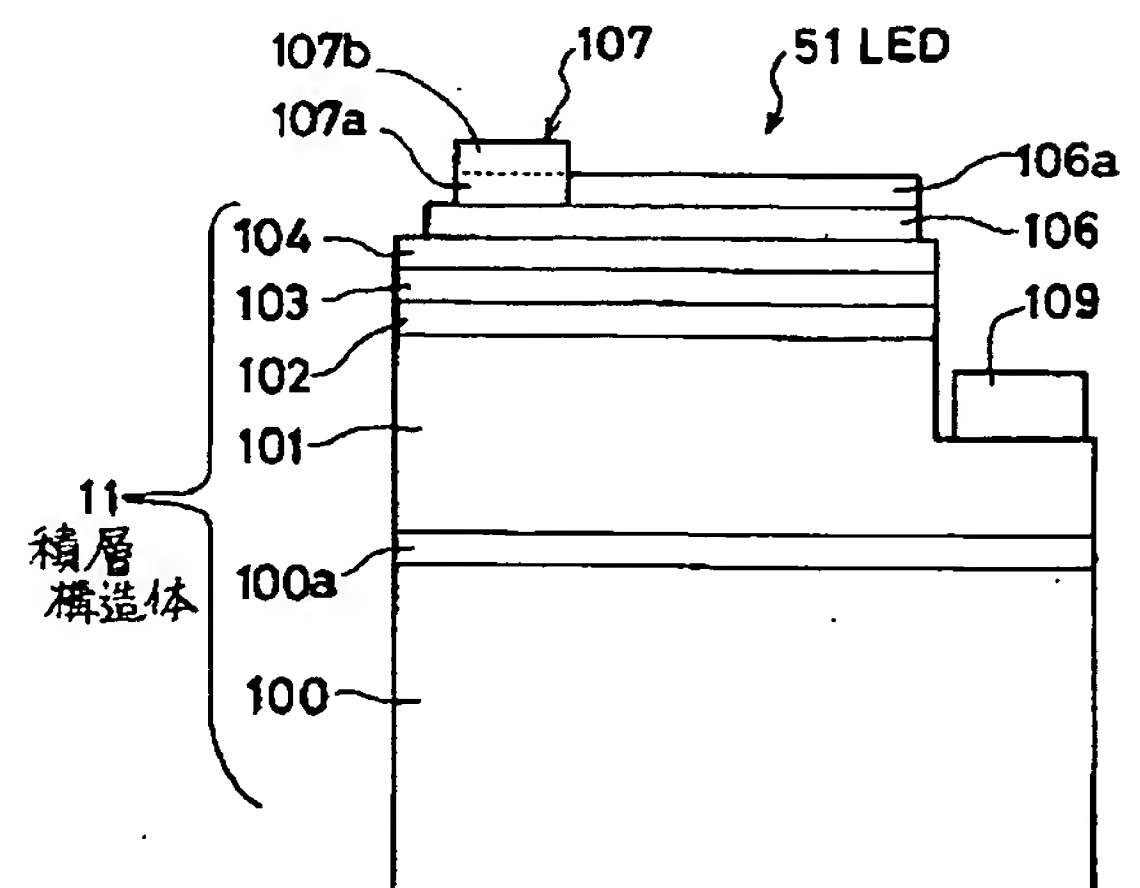
【図 2】



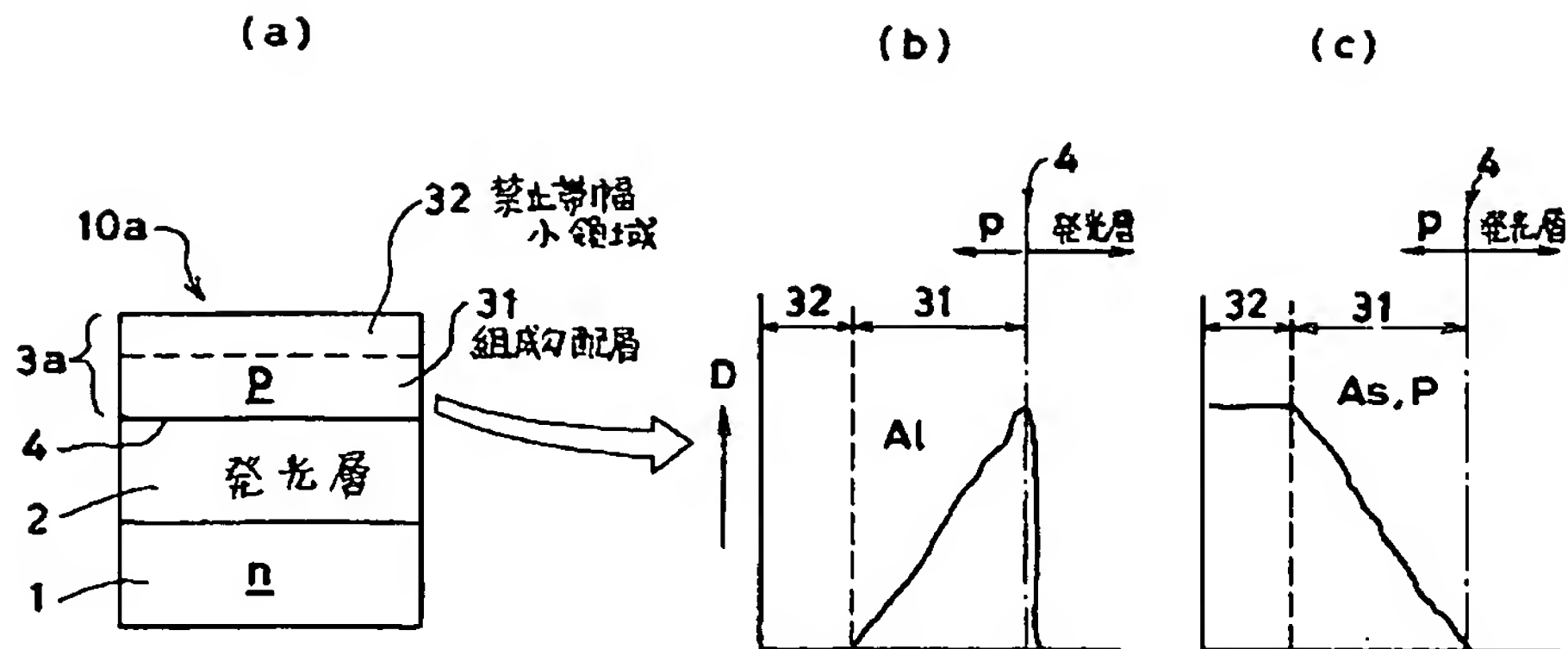
【図 4】



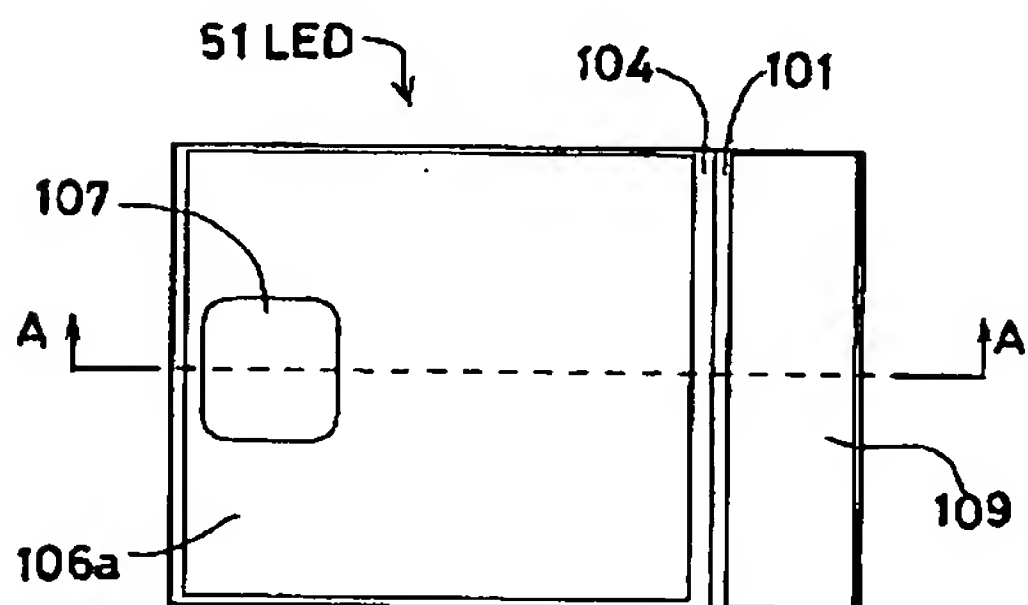
【図 5】



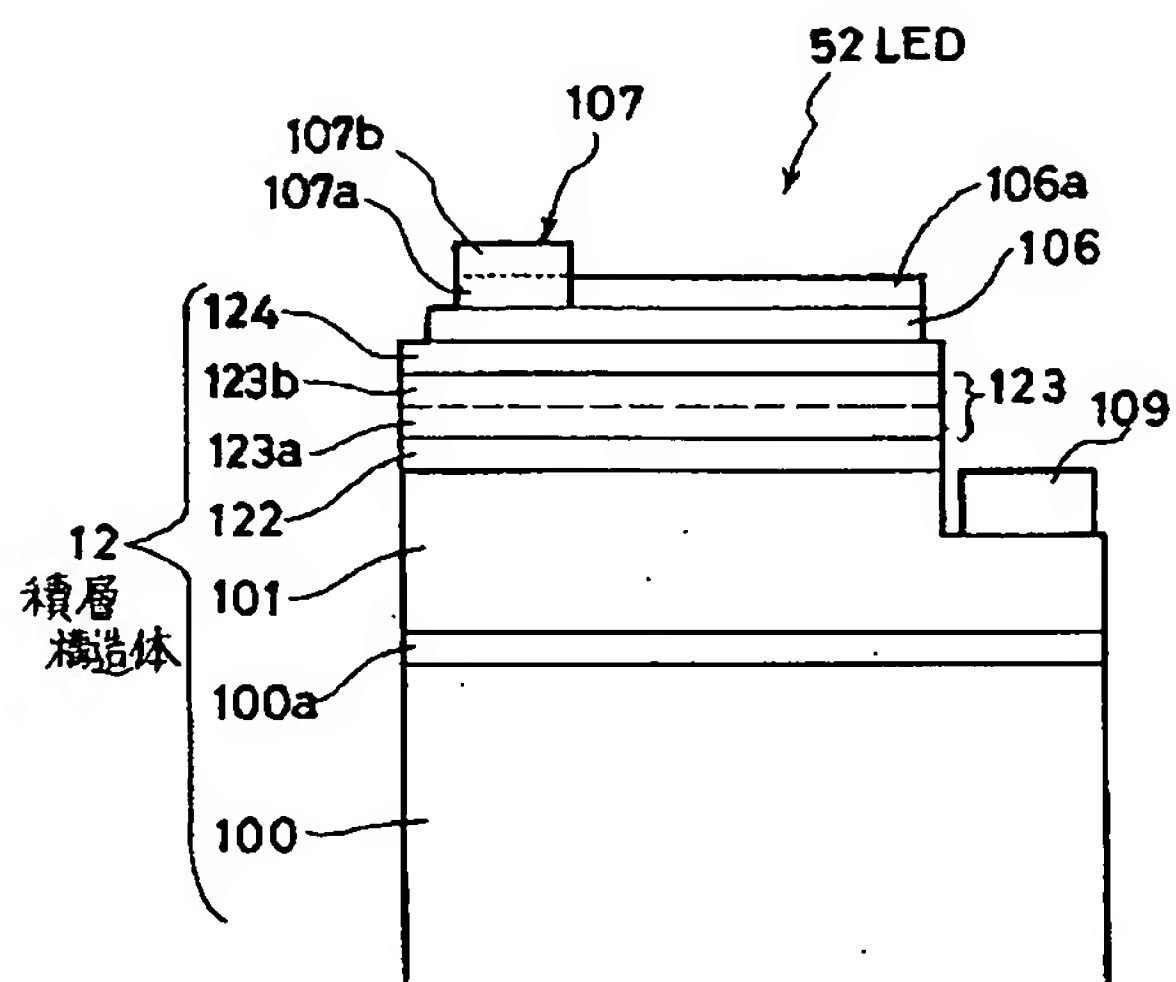
【図 3】



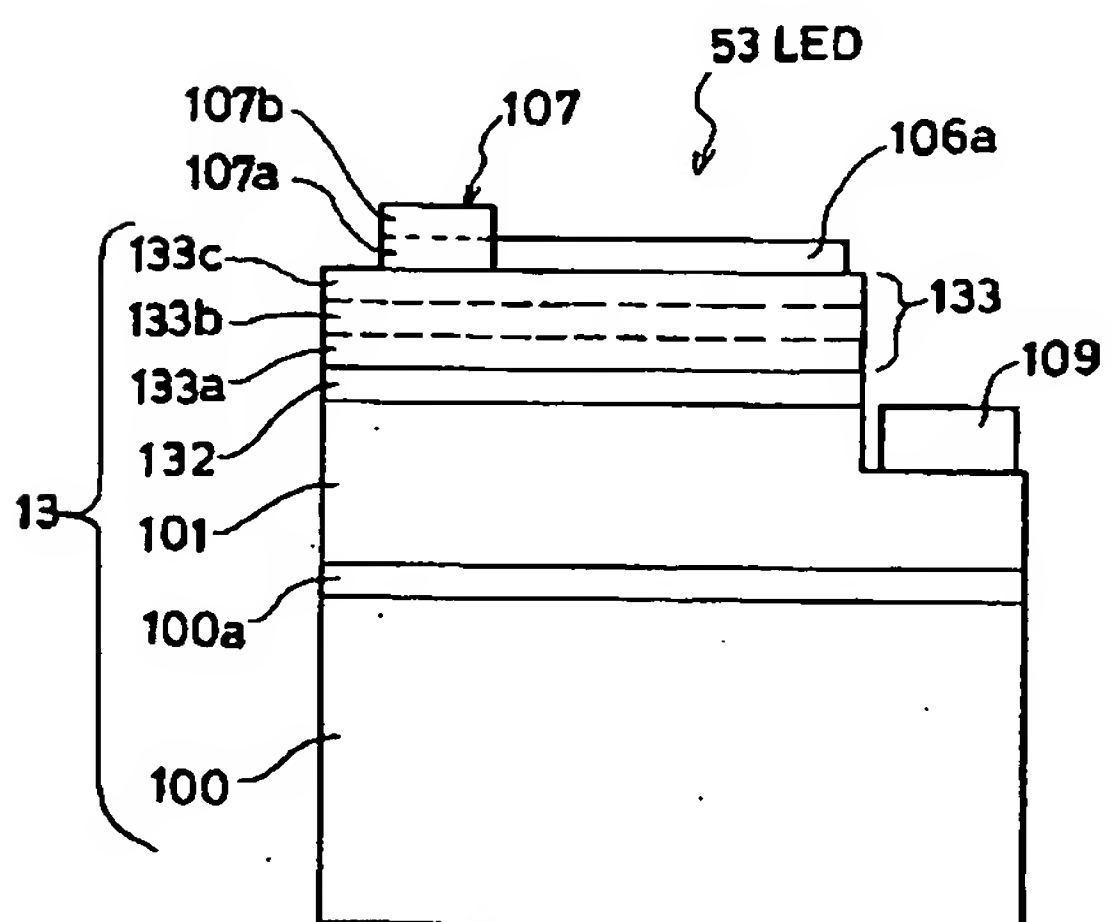
【図 6】



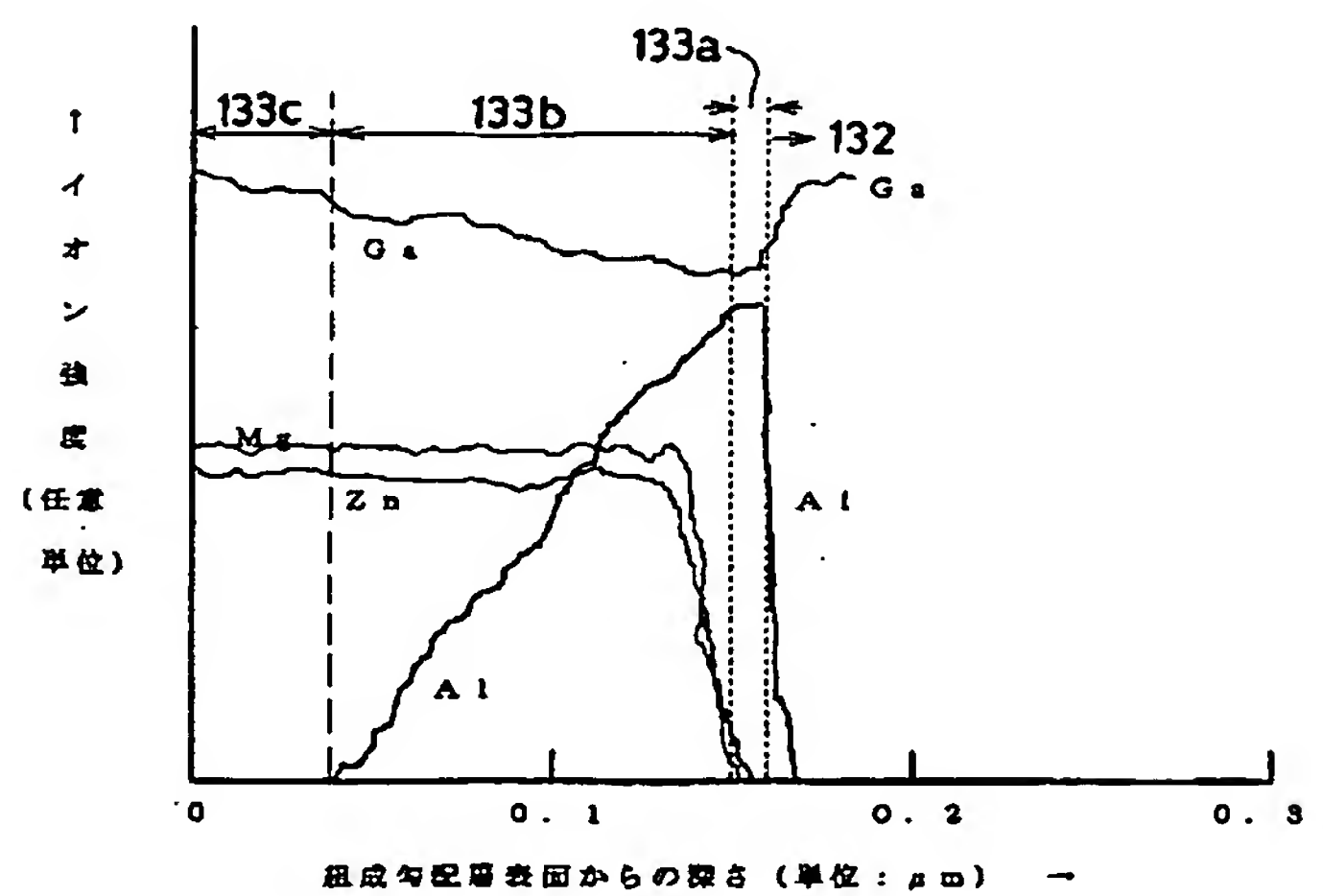
【図 8】



【図 9】



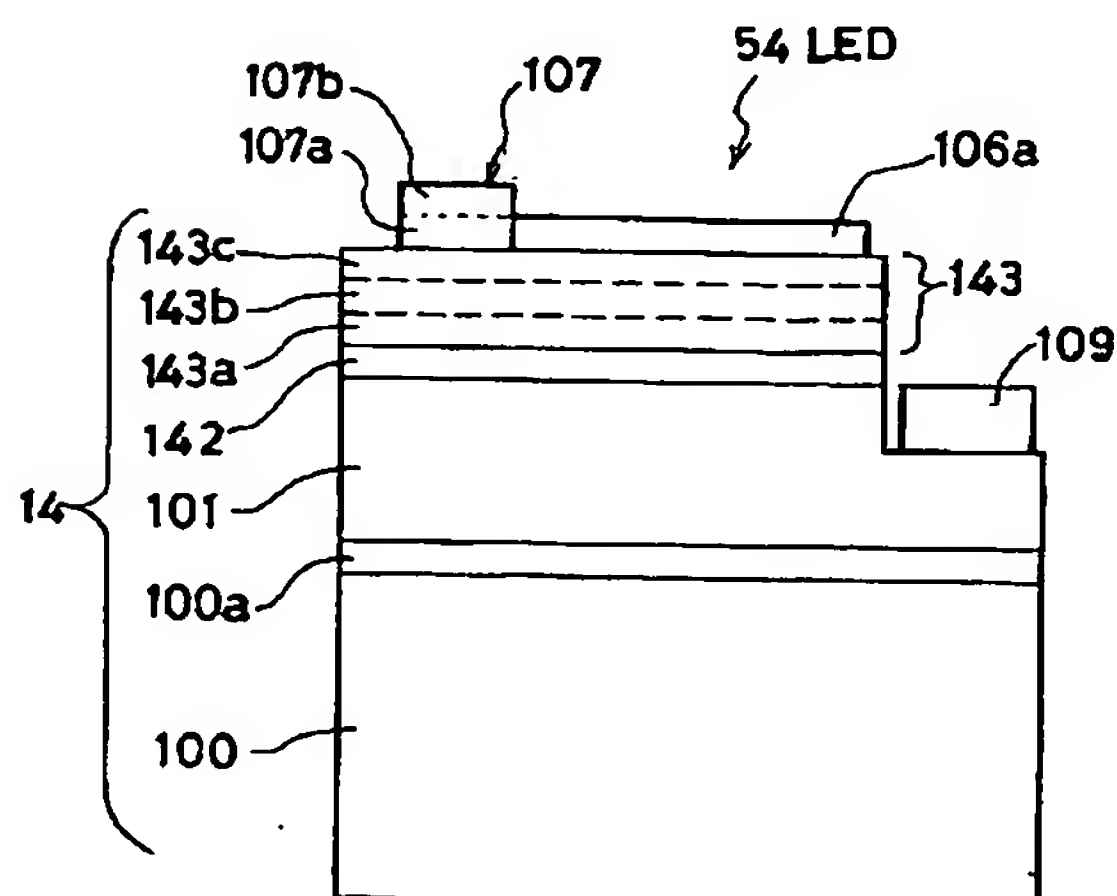
【図 10】



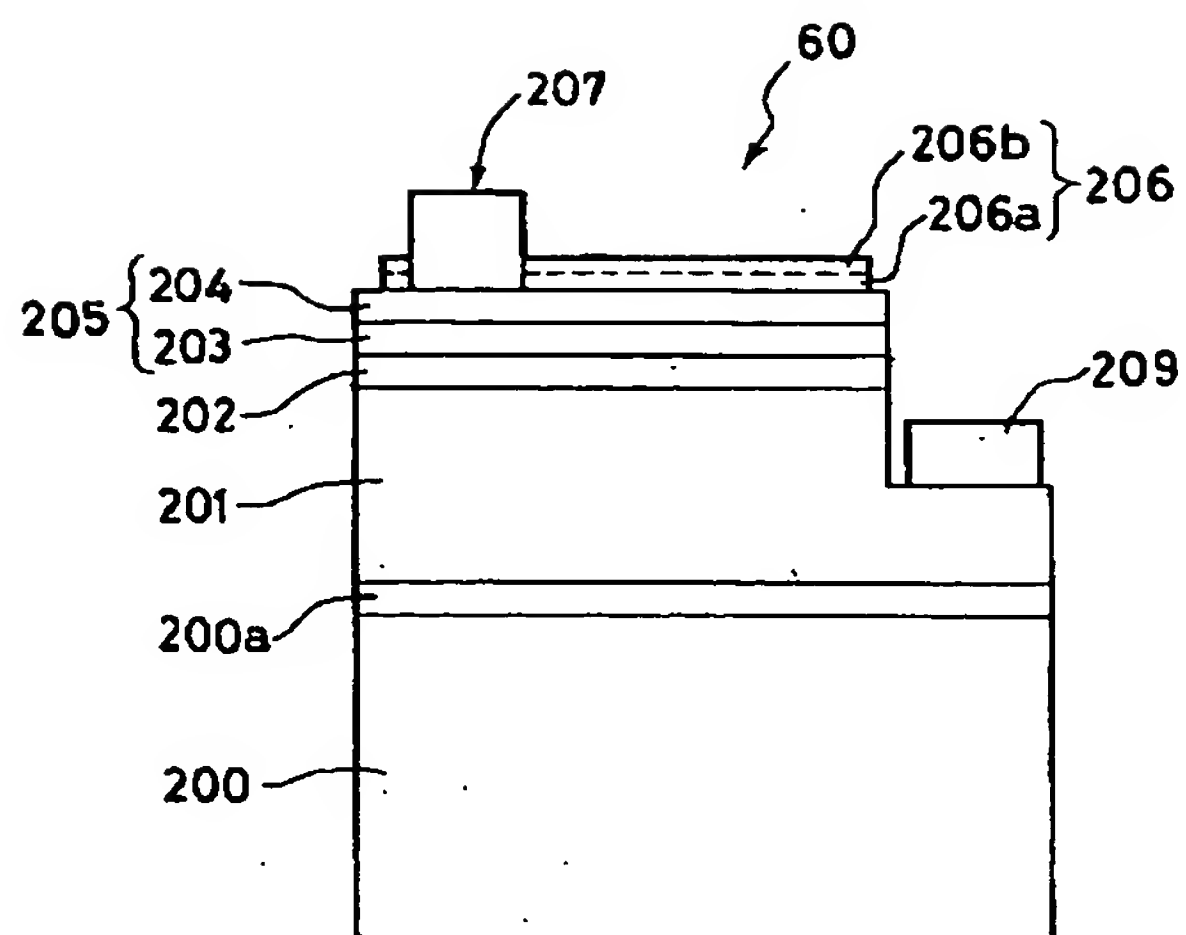
【図 7】

成 長 層		供給量 (単位: $\mu\text{mol}/\text{分}$)
1. AlN 緩衝層 (100a)		
①	Al 供給量	10.5
②	アンモニア供給量	45.0×10^3
2. Si ドープ GaN 下クラッド層 (101)		
①	Ga 供給量	113
②	アンモニア供給量	223×10^3
③	Si 供給量	0.5
3. アンドープ GaInN 発光層 (102)		
①	Ga 供給量	11.3
②	In 供給量	3.5
③	アンモニア供給量	223×10^3
4. Mg+Zn ドープ AlGaInN 上クラッド層 (103)		
①	Ga 供給量	11.3
②	Al 供給量	1.3
③	アンモニア供給量	223×10^3
④	Mg 供給量	0.2
⑤	Zn 供給量	0.04
5. Mg+Zn ドープ GaN コンタクト層 (104)		
①	Ga 供給量	113
②	アンモニア供給量	223×10^3
③	Mg 供給量	0.2
④	Zn 供給量	0.04

【図 11】



【図 1 2】



This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record.

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.